

A O 4764

PUBLICATIONS DE L'UNIVERSITE DE NANCY
COLLECTION DES THESES DE LA FACULTE DES SCIENCES

— PHYSIQUE —

THESES

PRESENTEES A LA FACULTE DES
SCIENCES DE L'UNIVERSITE DE
NANCY POUR OBTENIR LE GRADE DE
DOCTEUR ES SCIENCES PHYSIQUES

PAR JEAN-FRANCOIS LARGE

Ingénieur E.N.S.I.C.

Licencié ès-Sciences Physiques

Maître-Assistant à la Faculté des Sciences

Première Thèse

LA PYROLYSE DU BUTANE NORMAL
SON ACCELERATION ET SON INHIBITION

Deuxième Thèse

LA RESONANCE PARAMAGNETIQUE ELECTRONIQUE

Applications en phase gazeuse

SOUTENUES LE **5 NOV. 1970**, DEVANT LA COMMISSION D'EXAMEN

JURY :

MM. les Professeurs :

J. BARRIOL

Président

M. NICLAUSE

X. DUVAL

R. MARTIN

}

Examineurs

1970

A O 4764

PUBLICATIONS DE L'UNIVERSITE DE NANCY
COLLECTION DES THESES DE LA FACULTE DES SCIENCES

— PHYSIQUE —

THESES

PRESENTEES A LA FACULTE DES
SCIENCES DE L'UNIVERSITE DE
NANCY POUR OBTENIR LE GRADE DE
DOCTEUR ES SCIENCES IPHYSIQUES

PAR JEAN-FRANCOIS LARGE

Ingénieur E.N.S.I.C.

Licencié ès-Sciences Physiques

Maître-Assistant à la Faculté des Sciences

Première Thèse

**LA PYROLYSE DU BUTANE NORMAL
SON ACCELERATION ET SON INHIBITION**

Deuxième Thèse

LA RESONANCE PARAMAGNETIQUE ELECTRONIQUE

Applications en phase gazeuse

SOUTENUES LE **5 NOV. 1970**, DEVANT LA COMMISSION D'EXAMEN

JURY :

MM. les Professeurs :

J. BARRIOL

Président

M. NICLAUSE

X. DUVAL

R. MARTIN

}

Examineurs

1970



1810

1	BARON	1810
2	NICOLAI	1810
3	DUVAL	1810
4	MARTIN	1810

1810

ANNEE SCOLAIRE 1969/70

DOYEN : M. AUBRYASSEESSEUR : M. GAYDoyens honoraires : MM. CORNUBERT - ROUBAULTProfesseurs honoraires : MM. RAYBAUD - LAFFITTE - LERAY - JULY - LAPORTE - EICHORN - CAPELLE - GODEMENT - DUBREUIL - L. SCHWARTZ - DIEUDONNE - LETORT - DODE - GAUTHIER - GOUDET - OLMER - CORNUBERT - CHAPELLE - GUERIN - WAHLMaîtres de Conférences honoraires : MM. LIENHART - PIERRETPROFESSEURS

MM. ROUBAULT	Géologie	GAYET	Physiologie
VEILLET	Biologie Animale	HADNI	Physique
BARRIOL	Chimie Théorique	* BASTICK	Chimie
BIZETTE	Physique	DUCHAUFOR	Pédologie
GUILLIEN	Electronique	GARNIER	Agronomie
LEGRAS	Mécanique Rationnelle	NEEL	Chimie Org. Ind.
BOLFA	Minéralogie	BERNARD	Géologie Appliquée
NICLAUSE	Chimie Générale	* CHAMPIER	Physique
FAIVRE	Physique Appliquée	* GAY	Chimie Biologique
AUBRY	Chimie Minérale	STEPHAN	Zoologie
COPPENS	Radiogéologie	* CONDE	Zoologie
DUVAL	Chimie	* WERNER	Botanique
FRUHLING	Physique	EYMARD	Calcul Différentiel et Intégral
HILLY	Géologie	FELDEN	Physique
LE GOFF	Génie Chimique	* GOSSE	Mécanique Physique
SUHNER	Physique Expérimentale	* DAVOINE	Physique (ENSMIM)
CHAPON	Chimie Biologique	HORN	Physique (1° Cycle)
HEROLD	Chimie Minérale Ind.	* ROCCI	Géologie
SCHWARTZ B.	Exploitation Minière	* Mme LUMER	Maths
MALAPRADE	Chimie	DELPUECH	Chimie Physique
* MANGENOT	Botanique	Mlle HUET	Analyse Supérieure
		BLAZY	Minéralogie Appliquée

N.... Chimie Biologique
 N.... Mécanique Appliquée
 N.... Méthodes Mathématiques de la Physique
 N.... Mécanique Rationnelle
 N... Chimie Organique

(*) Professeur titulaire à titre personnel

PROFESSEURS SANS CHAIRE

Mme BASTICK	Chimie P.C. Epinal	BALESDENT	Thermodynamique, Chimie Appliquée (ENSIC)
M1. GUDEFIN	Physique	JANOT	Physique P.C. EPINAL
VUILLAUME	Psychophysiologie	CACHAN	Entomologie appl. (ENSA)
FRENTZ	Biologie Animale	JACQUIN	Pédol. et Chim. Agric.
MARI	Chimie (ISIN)	MAINARD	Physique M.P.
DEVIOT	Physique du solide	MARTIN	Chimie P.C.
FLECHON	Physique P.C.	PAULMIER	Mécanique Expérimentale
VIGNES	Métallurgie	PROTAS	Minéralogie
JURAIN	Géologie C.B.G.	RIVAIL	Chim. Appl. (CUCES)
		DEPAIX	Probabilités et statist.

MAITRES DE CONFERENCES

M1. VILLERMAUX	Génie Chimique	GERL	Physique (MINES)
METCHE	Biochimie Appliquée (Brasserie)	ROQUES	Chimie Minérale
BAUMANN	Physique 1 ^o Cycle	FERRIER	Mathématiques
DURAND	Physique	GILORMINI	Mécanique flui. ISIN
GRANCE	Physique (ISIN)	HILY	Mathématiques P.C.
BAVEREZ	Chimie (ENSIC)	CASTRO	Chimie organique
CHAMBON	Expl. min. (Mines)	DEXHEIMER	Botanique
HUSSON	Physique (ENSEM)	NOVERRAZ	Mathématiques
WEISSLINGER	Physique	TOURET	Géologie
		N....	Maths appliquées
		N....	Mathématiques
		N....	Mathématiques
		N....	Mathématiques
		N....	Physiologie animale
		N....	Chimie (ENSIC)
		N....	Laiterie (Ecole lait.)
		N....	Chimie organique
		N....	Maths appliquées

CHARGES D'ENSEIGNEMENT

M1. AMARIGLIO - COEURE - DAVRAINVILLE - GIRARDEAU - OVAERT - RUYER - WEBER - PUJOL - SCHREIBER

A mon Maître

Monsieur M. NICLAUSE

Professeur à l'ENSIC et à la Faculté des Sciences de Nancy

Hommage respectueux

L'exigence d'objectivité scientifique
fait qu'inévitablement toute proposition
doit demeurer à jamais provisoire.

AVANT-PROPOS

Ce travail a été effectué au Laboratoire de Chimie Générale (E.R. n° 136 Associée au C.N.R.S.) sous la direction de Monsieur le Professeur M. NICLAUSE.

Nous exprimons à notre Maître l'assurance de notre respectueux attachement et de notre profonde gratitude pour l'intérêt qu'il a porté à nos recherches et pour la formation qu'il nous a permis d'acquérir.

Nous remercions Monsieur le Professeur J. BARRIOL d'avoir accepté de présider notre Jury ainsi que Messieurs les Professeurs X. DUVAL et R. MARTIN qui ont bien voulu en faire partie.

Nos remerciements s'adressent aussi à Monsieur le Directeur Général du Centre National de la Recherche Scientifique pour l'aide matérielle qu'il nous a accordée et à Monsieur le Professeur M. LETORT, Membre de l'Institut, qui a accepté de nous parrainer, pendant quatre années, devant cet organisme.

Nous sommes reconnaissants à Monsieur le Directeur de l'Ecole Nationale Supérieure des Industries Chimiques et à Monsieur le Doyen de la Faculté des Sciences, pour les facilités qui nous ont été accordées par les divers services administratifs et techniques de l'Ecole et de la Faculté.

Notre gratitude s'adresse à Monsieur G.M. CÔME, Maître de

Conférences, et à tous nos camarades de laboratoire pour leur amitié et leur coopération au cours de ce travail.

Nous remercions, pour leur aide, Monsieur M. DZIERZYNSKI, Ingénieur du C.N.R.S., Madame N. GROOS, Aide Technique Principale et Monsieur P. POMMIER, Mécanicien du C.N.R.S.

Nous sommes, enfin, très reconnaissant à Madame A. WALLERICH, Secrétaire Principale, et à Mademoiselle D. MARTIN, Aide de Laboratoire, pour leur participation efficace à la réalisation de ce mémoire.

-:-:-:-:-

TABLE DES MATIERES

Page

<u>INTRODUCTION.</u>	1
<u>1ère PARTIE : LA PYROLYSE DU BUTANE NORMAL PUR</u>	
<u>A L'INSTANT INITIAL.</u>	3
I - Etat du problème .	5
II - Résultats expérimentaux .	11
A - Etude analytique par chromatographie gazeuse .	11
1 - Nature des produits de pyrolyse du butane .	11
2 - Composition des produits de pyrolyse du butane .	12
3 - Stœchiométries à l'instant initial .	13
4 - Comparaison avec les résultats d'autres auteurs .	16
5 - Justification de la méthode manométrique .	16
B - Etude cinétique .	17
1 - Recherche d'effets de parois du réacteur .	17
2 - Caractéristiques cinétiques de la pyrolyse du butane .	18
3 - Influence d'un gaz inerte .	22

	Page
III - Interprétation .	23
A - Nature du mécanisme .	23
B - Processus de propagation des chaînes .	24
C - Processus d'initiation des chaînes .	26
D - Processus de terminaison des chaînes .	26
E - Mécanisme de pyrolyse du butane à l'instant initial .	27
IV - Discussion .	30
A - Calcul des relations cinétiques déduites du mécanisme .	30
B - Le problème de l'isomérisation des radicaux libres butyle .	34
C - Sur les processus de terminaison des chaînes .	38
V - Conclusion .	46

2ème PARTIE : ACCELERATION OU INHIBITION, PAR DES
CORPS HYDROGENES, DE LA PYROLYSE
DU BUTANE NORMAL .

I - Etude théorique d'un mécanisme d'accélération ou d'inhibition, par des corps hydrogénés, de la pyro- lyse d'une substance organique .	53
A - Cas d'une chaîne à un seul maillon de décomposition .	53
B - Cas d'une chaîne à plusieurs maillons de décomposition : exemple du butane .	61

II - Application du mécanisme : pyrolyse du butane en présence de H_2S .	66
A - Etude expérimentale .	67
B - Interprétation .	69
1 - Influence inhibitrice de H_2S sur la réaction (C) .	70
2 - Influence accélératrice de H_2S sur la réaction (B) .	71
3 - Influence accélératrice de H_2S sur la réaction (A) .	72
C - Discussion .	72
1 - Comparaison avec les résultats obtenus dans la pyrolyse du néopentane .	73
2 - Comparaison avec les résultats obtenus dans la pyrolyse de l'éthane .	76
D - Conclusion .	78
III - Influence des produits principaux oléfiniques sur la pyrolyse du butane .	79
A - Position du problème .	79
B - Influence inhibitrice de C_3H_6 sur la pyrolyse du butane .	80
1 - Résultats expérimentaux .	80
2 - Interprétation et discussion .	86
C - Influence de C_2H_4 sur la pyrolyse du butane .	88
1 - Résultats expérimentaux .	88
2 - Interprétation et discussion .	92

3ème PARTIE : INFLUENCE COMPLEXE DE L'OXYGENESUR LA PYROLYSE DU BUTANE NORMAL. 95

I - Résultats expérimentaux. 99

A - Etude analytique par chromatographie en
phase gazeuse. 99

B - Etude cinétique. 106

1 - Etude cinétique manométrique. 106

a - Influence de l'étendue et de la nature
des parois. 106b - Influence de la pression initiale
d'oxygène. 1072 - Etude cinétique par chromatographie en
phase gazeuse. 108

a - Réaction de décomposition du butane. 108

b - Réaction d'oxydation du butane. 109

II - Interprétation et discussion. 112

A - Schéma général de pyrolyse d'une substance
organique en présence d'oxygène. 112

B - Pyrolyse du butane en présence d'oxygène. 117

1 - Caractéristiques essentielles déduites du
mécanisme général. 1172 - Nouveaux processus de propagation en
présence d'oxygène. 1183 - Nouveaux processus d'initiation et de
terminaison en présence d'oxygène. 123

	Page
III - Conclusion .	124
<u>RESUME ET CONCLUSION .</u>	127
<u>ANNEXES .</u>	137
I - Méthodes expérimentales .	139
II - Corrections .	143
III - Sur le mécanisme de pyrolyse du butane pur .	147
IV - Sur le mécanisme de pyrolyse du butane en présence d'une substance YH .	153
V - Dosage des produits oxygénés dans la pyrolyse du butane en présence d'oxygène .	159
<u>REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES .</u>	161
<u>FIGURES .</u>	171

-:-:-:-:-

INTRODUCTION

La pyrolyse du butane normal est étudiée depuis 1930 environ (39) (40) (41) et RICE (42) a suggéré, en 1931, que cette réaction relève d'un mécanisme radicalaire en chaîne, comme la décomposition de nombreuses autres substances organiques.

En 1966, quand nous avons entrepris nos recherches, des études analytiques récentes par chromatographie en phase gazeuse (43) (44) (45) (46) (47) précisaient certains aspects analytiques et cinétiques de la pyrolyse du butane normal pur, mais sans que leurs auteurs fussent tout à fait d'accord sur :

- la nature exacte du mécanisme,
- l'hétérogénéité ou non de certains processus élémentaires.

Par ailleurs, de nombreuses controverses subsistaient quant à :

- l'origine de l'influence accélératrice ou inhibitrice de substances hydrogénées,
- l'influence complexe de traces d'oxygène.

Dans le cadre d'une étude systématique, entreprise au Laboratoire de Chimie Générale de Nancy (E.R.A. au C.N.R.S. n° 136), des mécanismes d'accélération ou d'inhibition des pyrolyses d'alcanes par des substances hydrogénées et par l'oxygène, nous avons abordé l'étude de la décomposition thermique du butane normal pur et en présence d'additifs.

La première partie de ce travail est consacrée à la *pyrolyse du butane normal pur*, à l'instant initial. Précédant l'étude expérimentale, une bibliographie précise, tout d'abord, l'état du problème en 1966 et présente ensuite les nouveaux mémoires publiés pendant la préparation de cette thèse. En tenant compte de l'ensemble de ces travaux dans la discussion de nos résultats, nous proposons une base expérimentale et une interprétation mécanistique qui puisse servir de référence à l'étude de la pyrolyse du butane normal additionné de substances étrangères.

Dans une deuxième partie, après avoir rappelé une étude théorique de l'accélération et de l'inhibition, par des corps hydrogénés, de la pyrolyse d'alcanes à une seule équation stoechiométrique primaire principale de décomposition (néopentane et éthane), nous étudions la *pyrolyse du butane normal en présence de H_2S , C_3H_6 ou C_2H_4* . C'est en comparant nos résultats expérimentaux à ceux obtenus lors de la pyrolyse du néopentane et de l'éthane, en présence des mêmes additifs, que nous sommes conduits à généraliser le mécanisme théorique précité au cas du butane normal qui se décompose thermiquement à l'instant initial suivant plusieurs stoechiométries primaires principales.

La troisième partie de ce travail expose l'étude de la *pyrolyse du butane normal en présence de traces d'oxygène*.

-:-:-:-:-

PREMIERE PARTIE

LA PYROLYSE DU BUTANE NORMAL PUR

A L'INSTANT INITIAL

-:-:-:-:-

I - ETAT DU PROBLEME

AVANT 1966.

Pour situer notre recherche, nous présenterons, tout d'abord, les résultats publiés *avant 1966*, date du début de nos travaux. Sous différentes rubriques, nous essayerons de dégager les faits pratiquement établis de ceux qui demeurent sujet de controverses.

1 - Stoechiométries de décomposition.

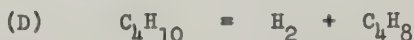
Tous les auteurs sont d'accord pour admettre que le butane^{*} se décompose thermiquement, à l'instant initial et vers 500°C, suivant au moins trois équations stoechiométriques principales :



La formation de butènes, dans la pyrolyse du butane, est communément observée. Leurs vitesses de formation, dans les premiers

* Conformément à la nomenclature en vigueur, nous appellerons "butane" et nous écrirons C_4H_{10} , le butane sous sa forme normale : $CH_3-CH_2-CH_2-CH_3$

instants de la réaction, étant faibles par rapport aux vitesses de formation des autres produits de décomposition (CH_4 , C_3H_6 , C_2H_6 , C_2H_4 et H_2), certains auteurs ne se sont pas prononcés sur leur origine ⁽⁴⁴⁾ ⁽⁴⁷⁾. Néanmoins PURNELL et QUINN ⁽⁴³⁾ leur attribuent une *origine secondaire* alors que des travaux ⁽⁴¹⁾ ⁽⁴⁵⁾ les considèrent comme produits d'une *stoechiométrie primaire* supplémentaire :



2 - Ordre et énergie d'activation.

L'ordre global de pyrolyse du butane, en régime statique, varie suivant les auteurs ⁽⁴³⁾ ⁽⁴⁴⁾ ⁽⁶⁵⁾ ⁽⁷⁸⁾ de 1,3 à 1,6.

L'énergie globale d'activation de la réaction de décomposition du butane est, également, mal définie. Elle a souvent été évaluée à haute pression. En régime dynamique ⁽⁴⁵⁾ ⁽⁴⁷⁾ ⁽⁷⁴⁾, les valeurs observées sont comprises entre 45 et 57 kcal/mole ; en régime statique, elles varient entre 58 et 74 kcal/mole ⁽⁴¹⁾ ⁽⁴⁴⁾ ⁽⁷⁵⁾ ⁽⁷⁶⁾.

3 - Effets de paroi.

Les études les plus récentes sur les effets de paroi dans la pyrolyse du butane pur sont celles de SAGERT et LAIDLER ⁽⁴⁴⁾ et de PURNELL et QUINN ⁽⁴³⁾.

- SAGERT et LAIDLER ont mis en évidence une influence de la paroi dans des réacteurs en quartz.

- PURNELL et QUINN, au contraire, n'observent un effet de paroi notable des réacteurs en PYREX que si la surface est recouverte d'un dépôt de carbone.

4 - Nature du mécanisme.

Cette question a fait l'objet de nombreuses controverses.

En 1932 RICE, JOHNSTON et EVERING ⁽⁶⁶⁾, par la méthode des miroirs, ont découvert la *présence de radicaux libres* dans la pyrolyse du butane.

L'inhibition de la pyrolyse du butane par le propylène ⁽⁶⁷⁾ et par NO ⁽⁶⁸⁾ ⁽⁷⁰⁾ ⁽⁷¹⁾ prouvent l'existence d'une réaction, en partie au moins, radicalaire en chaîne.

L'étude de mélanges isotopiques ⁽⁶⁹⁾ ⁽⁷³⁾ tend à montrer qu'elle est entièrement radicalaire.

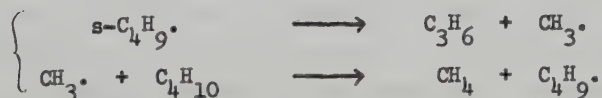
Néanmoins, HINSHELWOOD et ses collaborateurs, ayant mis en évidence une inhibition limite avec NO ⁽⁷¹⁾ y voient la preuve qu'une partie de la réaction se fait moléculairement.

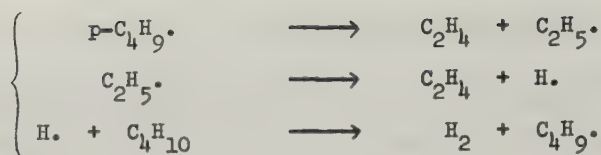
5 - Schémas réactionnels.

Dès 1931 RICE ⁽⁴²⁾ a proposé un mécanisme radicalaire pour rendre compte de la décomposition homogène du butane.

Dans son livre "Atomic and free radical reactions", STEACIE ⁽⁵⁶⁾ fait le point de la situation en 1954.

Depuis lors, les cinétistes proposent les processus de propagation suivants :



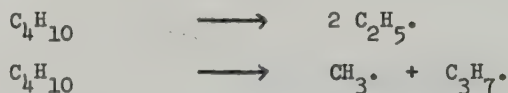


pour rendre compte des stoechiométries (A) (B) et (C).

Les auteurs qui considèrent que la réaction (D) est une stoechiométrie primaire, l'attribuent à la décomposition des radicaux $\text{C}_4\text{H}_9\cdot$:



De même, tous les auteurs s'accordent à penser que l'initiation de la chaîne est due à une rupture de l'une ou l'autre des liaisons C-C de la molécule de butane :



Par contre, des désaccords subsistent, pour savoir si les radicaux $\text{p-C}_4\text{H}_9\cdot$ et $\text{s-C}_4\text{H}_9\cdot$ s'isomérisent facilement.

Dans les conditions expérimentales où sont réalisées les pyrolyses du butane, KERR et TROTMAN-DICKENSON ⁽⁷²⁾ pensent que l'isomérisation monomoléculaire des deux formes du radical $\text{C}_4\text{H}_9\cdot$ est possible. Au contraire, Mc NESBY, DREW et GORDON ⁽⁶²⁾ ⁽⁶³⁾ la croient peu probable. En fait, aucun travail ne fait intervenir ce processus d'isomérisation dans le mécanisme radicalaire de pyrolyse du butane et personne n'a recherché l'éventualité d'une isomérisation métathétique de la forme :



Le problème des terminaisons des chaînes, lui non plus, n'est pas résolu.

WANG, RINKER et CORCORAN (⁴⁵) font intervenir dans les processus de terminaison des chaînes, toutes les recombinaisons entre radicaux porteurs de chaînes qui sont biparticulaires. Par contre d'autres travaux (⁴³) (⁴⁴) considèrent que la réaction de rupture :



est prépondérante.

Tels sont résumés, les principaux résultats acquis en 1966 sur la pyrolyse du butane pur. Les divergences de points de vue paraissent alors justifier la nouvelle étude expérimentale que nous avons entreprise sur ce sujet.

* * *

APRES 1966.

Pendant l'accomplissement de ce travail, de nouveaux articles ont été publiés :

- VEDENEV (⁵⁹) a cherché à définir la constante de vitesse de la réaction :



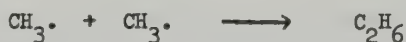
Son étude, basée sur les variations de la vitesse de pyrolyse en fonction de la pression totale est approximative et néglige la stoechiométrie (C) vers 500°C.

La valeur de cette constante de vitesse, obtenue par VEDENEV est en désaccord avec les valeurs admises dans la littérature.

- ILLES (⁶⁴), à plus haute température (entre 600 et 800°C), tenant compte du mécanisme de RICE, a calculé la longueur de la chaîne de pyrolyse et étudié l'influence auto-inhibitrice du propylène sur la décomposition du butane.

- BLAKEMORE et CORCORAN (⁵⁸), à partir du même mécanisme et d'après les données des constantes de vitesse de la littérature, ont recherché sur ordinateur les concentrations des radicaux en fonction du temps. Ils ont confirmé ainsi la validité de l'approximation des états quasi-stationnaires dans la pyrolyse du butane pur à 519°C et à faible concentration.

- TOROK et SANDLER (⁷⁷), dans un travail récent, ont discuté les processus de terminaison prépondérants, dans la pyrolyse du butane pur, grâce à une équation mathématique reliant l'ordre global de la réaction aux paramètres cinétiques des réactions élémentaires. Pour des pressions initiales comprises entre 16 et 110 mm Hg et au-dessus de 400°C, le processus de terminaison le plus important serait :



* *

Nous tiendrons compte de toutes ces études dans la discussion de nos propres résultats expérimentaux.

* *

II - RESULTATS EXPERIMENTAUX

A - ETUDE ANALYTIQUE PAR CHROMATOGRAPHIE GAZEUSE.

Cette étude est faite pour une pression initiale de butane de 50 mm Hg, à une température de 494°C et à des avancements inférieurs à 5 %, dans un système statique à volume constant.

Deux types de réacteurs en PYREX ont été utilisés :

- un réacteur vide de tout garnissage, dont les parois n'ont subi aucun traitement particulier et de rapport surface/volume (en abrégé s/v) voisin de $0,8 \text{ cm}^{-1}$;
- un réacteur garni de baguettes de PYREX ($s/v \approx 10,5 \text{ cm}^{-1}$) et dont les parois ont été recouvertes d'oxyde de plomb.

Les produits de pyrolyse du butane sont dosés par chromatographie en phase gazeuse.

Les techniques expérimentales sont précisées dans l'annexe I.

1 - Nature des produits de pyrolyse du butane.

Quelle que soit la nature du réacteur, la pyrolyse du butane conduit essentiellement à la formation d'hydrogène, de méthane, d'éthylène, d'éthane, de propylène et de butènes-1 et 2 (cis et trans).

Remarque 1 - Le dosage des butènes-2 cis et trans est difficile, car leurs pics chromatographiques se situent dans la descente du pic principal du butane. Ces produits n'ont donc pas été dosés.

Remarque 2 - On note la présence de petites quantités de propane et d'isobutane dans le butane de départ. Les proportions de ces substances par rapport au butane demeurent constantes d'une expérience à l'autre, et leurs teneurs ne varient pratiquement pas au cours d'une pyrolyse.

2 - Composition des produits de pyrolyse du butane.

La figure 1 donne les pressions partielles P des produits analysés en fonction du temps et montre que *l'hydrogène, le méthane, l'éthane, l'éthylène et le propylène* sont des *produits primaires principaux* de la réaction thermique.

Le butène-1, seul butène dosé, apparaît en très faible quantité. Si les butènes sont des produits primaires de la pyrolyse du butane, ce sont des *produits mineurs* et, en première approximation, nous négligerons leur formation devant celle des produits principaux.

La figure 2 donne, en fonction du temps, la composition des produits primaires principaux de la pyrolyse du butane. Cette composition varie peu au cours des premiers stades de la réaction. Elle n'est pas affectée, non plus, par un changement notable dans l'étendue et la nature des parois du réacteur.

Dans ces conditions, il est possible de déterminer, par extrapolation, la composition des produits primaires principaux à l'instant initial. Les valeurs ainsi obtenues sont rassemblées dans le tableau I.

Tableau I

Composition des produits primaires principaux à l'instant initial

$$P_0 = 50 \text{ mm Hg}$$

$$T = 494^\circ\text{C}$$

	H ₂	CH ₄	C ₂ H ₄	C ₂ H ₆	C ₃ H ₆
%	3,9	35	15,7	10,4	35

Remarque - Les valeurs des pourcentages donnés dans le tableau I permettent d'établir un bilan en carbone et en hydrogène et de calculer un rapport H/C. La valeur théorique de ce rapport doit être 2,50. On trouve 2,51, ce qui semble montrer que l'hydrogène, le méthane, l'éthylène, l'éthane et le propène sont les seuls produits importants de la pyrolyse à l'instant initial.

3 - Stoechiométries à l'instant initial.

A partir des données du paragraphe précédent, nous pouvons représenter les premiers stades de la décomposition thermique du butane par le système stoechiométrique :



La stoechiométrie (A) est en accord avec les résultats expérimentaux, puisqu'il se forme, à l'instant initial, autant de méthane que de propylène.

Les stoechiométries (B) et (C) rendent compte d'un excès d'éthylène sur l'éthane, ce qui est conforme aux données du tableau I,

mais elles impliquent aussi la relation :

$$V_o^{H_2} = \frac{1}{2} \left[V_o^{C_2H_4} - V_o^{C_2H_6} \right]$$

or, expérimentalement, $\frac{1}{2} \left[V_o^{C_2H_4} - V_o^{C_2H_6} \right]$ est inférieur à $V_o^{H_2}$.

Cependant, il convient de remarquer que la différence entre l'hydrogène dosé et l'hydrogène mesuré à partir du dosage des hydrocarbures ne représente que 1,5 % de la totalité des produits de pyrolyse et que cette différence peut être imputée, en partie tout au moins, à l'incertitude des dosages.

Remarque - Pour expliquer cette différence, nous avons également envisagé⁽⁴⁸⁾ la participation de la stoechiométrie :



qui outre aux butènes conduit à de l'hydrogène.

Le dosage du butène-1 permet d'obtenir une valeur approximative de la quantité d'hydrogène formé dans la réaction (D). Elle est insuffisante pour rendre compte de l'excès d'hydrogène dosé.

Ce résultat justifie l'approximation qui a été faite au paragraphe précédent et qui consiste, dès lors, à négliger la réaction (D), sachant qu'il existe une source d'erreur expérimentale plus importante.

A la précision des mesures expérimentales et en négligeant la réaction (D), nous représentons la pyrolyse du butane pur à l'instant initial par les trois stoechiométries (A), (B) et (C). Dans le tableau II, nous évaluons l'importance relative de chacune d'elles par rapport à l'ensemble ; entre 25 et 50 mm Hg, cette répartition ne paraît pas affectée par la pression initiale du butane.

Tableau II

Importances relatives des stoechiométries primaires principales

T = 494°C

Stoechiométrie	Caractérisée par le rapport*	$\text{C}_4\text{H}_{10} = 25 \text{ mm Hg}$	$\text{C}_4\text{H}_{10} = 50 \text{ mm Hg}$
A	$\frac{\text{CH}_4}{\text{V}_\text{O}}$	71,5	71
B	$\frac{\text{C}_2\text{H}_6}{\text{V}_\text{O}}$	20,5	21
C	$\frac{\text{H}_2}{\text{V}_\text{O}}$	8	8

$$* \quad \text{V}_\text{O}^{\text{CH}_4} = \text{V}_\text{O}^{\text{C}_2\text{H}_6}$$

$$S = \text{V}_\text{O}^{\text{CH}_4} + \text{V}_\text{O}^{\text{C}_2\text{H}_6} + \text{V}_\text{O}^{\text{H}_2}$$

Remarque - En caractérisant la réaction (C) par $\frac{1}{2} \left[\text{V}_\text{O}^{\text{C}_2\text{H}_4} - \text{V}_\text{O}^{\text{C}_2\text{H}_6} \right]$ et non par $\text{V}_\text{O}^{\text{H}_2}$ (tableau II) on serait conduit à définir des importances relatives égales, respectivement, à 72,5 %, 21,5 % et 6 % pour les réactions (A), (B) et (C).

Le tableau II met en évidence l'importance prépondérante des stoechiométries (A) et (B), qui contribuent à la formation de plus de 90 % des produits analysés.

4 - Comparaison avec les résultats d'autres auteurs.

Nos résultats expérimentaux sont en accord avec les données de la littérature.

Tous les travaux récents admettent que les stoechiométries (A), (B) et (C) sont les réactions de décomposition prépondérantes du butane pur à l'instant initial (⁴¹) (⁴³) (⁴⁴) (⁴⁷).

La plupart des auteurs négligent la formation des butènes devant celles des autres hydrocarbures et de l'hydrogène, sans se prononcer sur leur origine (⁴⁴) (⁴⁷) ou bien après avoir implicitement admis qu'il s'agit de produits primaires (⁴¹) (⁴⁵). Seuls, PURNELL et QUINN (⁴³) pensent que ce sont des produits secondaires de la pyrolyse.

5 - Justification de la méthode manométrique.

Les résultats analytiques montrent que la réaction globale peut être suivie en mesurant l'augmentation de pression.

La relation existant entre cette augmentation de pression et la quantité de butane décomposé n'est pas simple (car l'importance relative de la stoechiométrie (C) varie avec la température) mais, étant donné que les stoechiométries (A) et (B) sont prépondérantes, les mesures manométriques peuvent fournir une bonne indication de la vitesse de décomposition du butane (pratiquement, une mole de butane décomposé donne naissance à deux moles de produits) et servir à une étude cinétique globale de la réaction de pyrolyse.

B - ETUDE CINETIQUE.

1 - Recherche d'effets de paroi du réacteur.

a - Etude manométrique.

Des expériences manométriques à 496°C ont été effectuées pour des pressions initiales de butane de 20, 30 et 50 mm Hg dans trois types de réacteurs en PYREX :

- un réacteur vide ($s/v \approx 0,8 \text{ cm}^{-1}$), non traité ;
- un réacteur rempli ($s/v \approx 10,3 \text{ cm}^{-1}$), non traité ;
- un réacteur rempli ($s/v \approx 10,5 \text{ cm}^{-1}$), traité à PbO.

La figure 3 représente les variations de pression, dans chaque réacteur, en fonction du temps, après correction de volume mort (cf. annexe II).

Compte tenu des incertitudes dues aux mesures (les différences sont de l'ordre de 5 %), on n'observe pas d'effet de paroi notable dans la pyrolyse du butane pur.

b - Etude chromatographique.

Pour préciser cette étude, nous avons repris les manipulations cinétiques à $T = 494^\circ\text{C}$ et $P_0 = 50 \text{ mm Hg}$ dans :

- un réacteur en PYREX vide ($s/v \approx 0,8 \text{ cm}^{-1}$), non traité ;
- un réacteur en PYREX rempli ($s/v \approx 5 \text{ cm}^{-1}$), traité à PbO ;
- un réacteur en PYREX rempli ($s/v \approx 10,5 \text{ cm}^{-1}$), traité à PbO.

et analysé les produits par chromatographie gazeuse.

Les figures 4 et 5 montrent, qu'entre ces trois réacteurs, il y a peu de différence (toujours inférieure à 15 %) sur les vitesses initiales.

c - Comparaison avec les résultats d'autres auteurs.

SAGERT et LAIDLER (⁴⁴) ont mis en évidence une influence de la paroi. Opérant successivement avec des réacteurs en *quartz* vides de tout garnissage et des réacteurs remplis de tubes en quartz (s/v multiplié par 11,6), ils observent une augmentation de vitesse appréciable en passant du réacteur garni au réacteur vide (facteur multiplicatif : 1,6 à 530°C).

PURNELL et QUINN (⁴³), au contraire, observent une reproductibilité des résultats à 2 % près, que le réacteur (PYREX) soit vide, rempli, ou traité à KCl.

Ce dernier résultat est en accord avec les observations exposées précédemment.

2 - Caractéristiques cinétiques de la pyrolyse.

Nous avons recherché les caractéristiques cinétiques (ordre et énergie d'activation) de la réaction de pyrolyse du butane dans un *réacteur vide* (s/v = 0,8 cm⁻¹). La paroi ayant un effet négligeable sur la réaction de décomposition, les résultats obtenus sont donc susceptibles d'être généralisés au cas des réacteurs traités et garnis.

- L'étude est faite par la *méthode manométrique*. Les variations de pression en fonction du temps sont suivies grâce au manomètre différentiel et les valeurs mesurées ont subi une correction d'espace mort (cf. annexe II).

Cette étude porte sur un domaine de température 497°C ≤ T ≤ 545°C et un domaine de pression 20 mm Hg ≤ P₀ ≤ 60 mm Hg.

Les caractéristiques cinétiques à l'instant initial sont déterminées par une méthode d'extrapolation : pour cela, on définit la vitesse moyenne V_{α} de la pyrolyse à l'avancement α , puis on étudie les variations de $\log V_{\alpha}$ en fonction de $\log P_0$ ou de $\frac{1}{T^0K}$ (figures 6 et 7). Si on obtient des droites, leur pente permet de déterminer un ordre n_{α}

ou une énergie d'activation E_α . En portant n_α ou E_α en fonction de α (figure 8) et en extrapolant à $\alpha = 0$, on obtient l'ordre initial n_0 ou l'énergie d'activation E_0 .

- Etant donné que la stoechiométrie (C) voit son importance relative varier avec la température et la pression initiale, la méthode manométrique ne peut fournir que des caractéristiques cinétiques *approximatives* dans un domaine restreint de température et de pression.

a - Ordre de la réaction.

Résultats expérimentaux.

Nous avons effectué trois séries de manipulations à des températures différentes : 497°C, 536°C, 545,5°C et obtenu pour l'ordre initial, les valeurs consignées dans le tableau suivant :

Tableau III

Ordre initial global dans la pyrolyse du butane pur

Température °C	Ordre initial n_0
497	1,19
536	1,26
545,5	1,24

Nous pouvons prendre la valeur $n_0 \approx 1,25$ pour ordre initial moyen de la pyrolyse du butane pur dans le domaine :

$$497^\circ\text{C} \leq T \leq 545^\circ\text{C}$$

$$20 \text{ mm Hg} \leq P_0 \leq 60 \text{ mm Hg}$$

Comparaison avec les résultats d'autres auteurs.

Le tableau IV présente les données de la littérature pour des manipulations faites en régime statique.

Tableau IV

Données bibliographiques relatives à l'ordre initial global de pyrolyse du butane

Température °C	Pression mm Hg	Ordre n_o	Référence
480 - 535	100 - 600	1,3	(65)
502 - 585	80 - 450	1,4	(78)
420 - 530	10 - 150	1,4 - 1,6	(43)
510 - 590	30 - 600	1,5	(44)

b - Energie d'activation.

Résultats expérimentaux.

Nous nous sommes placés à $P_o = 50$ mm Hg = cte et à six températures comprises entre 497°C et 545°C.

Dans ces conditions, l'énergie d'activation à l'instant initial a pour valeur :

$$\underline{E_o = 66 \text{ kcal/mole}}$$

Comparaison avec les résultats d'autres auteurs.

STEACIE et PUDDINGTON (⁴¹) ont montré que les déterminations de E_o à basse pression conduisent à des valeurs plus

élevées que celles à haute pression. Ceci, joint au fait que certaines expériences ont été faites en régime statique, d'autres en dynamique, explique la disparité des résultats consignés dans le tableau V, qui groupe les différentes valeurs de E_0 trouvées dans la littérature.

Tableau V

Données bibliographiques relatives à l'énergie d'activation globale dans la pyrolyse du butane pur

Température °C	Pression mm Hg	Energie d'activation E_0 kcal/mole	Référence
700 - 900	760**	45,6	(74)
450 - 650	750**	51	(47)
460 - 560	760**	54,6 - 56,8	(45)
513 - 572	∞ *	58,7	(41)
513 - 572	760 *	66,2	(41)
510 - 590	30 - 600 *	59,9	(44)
500	760 *	61,4	(76)
530 - 625	760 *	73,9	(75)

* Manipulations faites en statique

** Manipulations faites en dynamique

Si l'on s'attache seulement aux résultats obtenus lors de manipulations en *système statique*, dans un domaine de température et de pression restreint ($T \approx 500^\circ\text{C}$, $30 \text{ mm Hg} < P_0 < 760 \text{ mm Hg}$), les auteurs s'accordent pour trouver une valeur de E_0 comprise entre

60 et 70 kcal/mole. La valeur déterminée dans le présent travail est également comprise dans cet intervalle.

3 - Influence d'un gaz inerte (CO_2).

a - Résultats expérimentaux.

Nous avons choisi CO_2 comme gaz inerte, car il est facile à désoxygéner ; or il convient d'éviter toute trace d'oxygène dans la pyrolyse du butane (⁵⁰).

Nous avons pyrolysé à 494°C , 25 mm Hg de butane en présence de 25 mm Hg de gaz carbonique. L'étude analytique et cinétique, par chromatographie en phase gazeuse a porté sur quatre produits : CH_4 , C_3H_6 , C_2H_6 et H_2 .

Ainsi, nous pouvons constater (fig. 9, 10 et 11) que, dans un mélange équimolaire $\text{C}_4\text{H}_{10}-\text{CO}_2$, les vitesses initiales de formation du méthane et du propylène demeurent pratiquement les mêmes que dans la pyrolyse du butane seul, alors que la vitesse initiale de formation de l'éthane tend à diminuer d'environ 8 % et celle de l'hydrogène à augmenter d'environ 15 %.

b - Comparaison avec les résultats d'autres auteurs.

Ces résultats expérimentaux sont en accord avec ceux de PURNELL et QUINN (⁴³). Ils seront discutés par la suite.

III - INTERPRETATION

A - NATURE DU MECANISME.

De nombreux auteurs ont étudié l'influence d'additifs sur la pyrolyse du butane (⁵⁰) (⁵¹) (⁵²) (⁵³). Ils ont constaté que de petites quantités de propylène, de monoxyde d'azote ou d'oxygène pouvaient modifier, parfois considérablement, la vitesse de décomposition thermique du butane.

Comme on le verra dans les deuxième et troisième parties, nous avons fait des constatations analogues. Nous avons montré que le propylène pouvait inhiber la pyrolyse du butane dans un réacteur vide (pour un rapport $\frac{(C_3H_6)_0}{(C_4H_{10})_0} = 1$ la vitesse initiale est réduite à environ 3 % de sa valeur en l'absence de propylène). De plus, nous avons constaté que l'oxygène pouvait accélérer la pyrolyse dans un réacteur vide, mais conduisait à une inhibition dans un réacteur rempli et traité à PbO. Dans ce dernier cas, moins de 1 % d'oxygène permet d'inhiber la pyrolyse du butane de façon pratiquement complète (la vitesse en présence d'oxygène étant ramenée à moins de 4 % de sa valeur en l'absence d'oxygène).

Ces faits expérimentaux prouvent, qu'à l'exemple de nombreux hydrocarbures, la décomposition thermique du butane relève essentiellement d'un *mécanisme radicalaire en chaînes* du type RICE (⁴²).

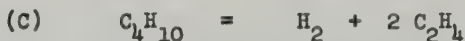
Par ailleurs, nous avons vu que la vitesse initiale de pyrolyse du butane (vers 500°C et $P_0 = 50$ mm Hg) est pratiquement

indépendante du rapport surface/volume et de la nature de la paroi (recouverte ou non d'un dépôt de PbO), ce qui conduit à penser que, dans ce domaine, la réaction est *essentiellement homogène*.

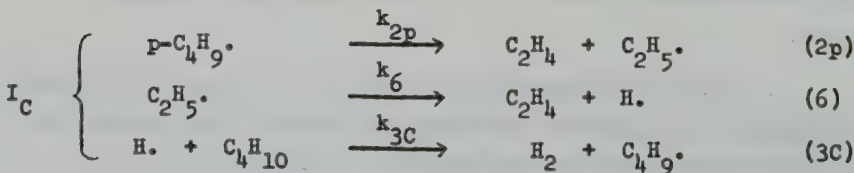
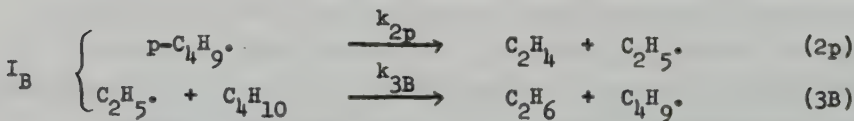
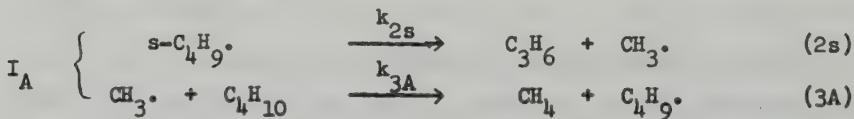
La pyrolyse du butane pur étant une réaction radicalaire en chaîne homogène, nous allons préciser le mécanisme qui peut rendre compte des observations expérimentales précédentes.

B - PROCESSUS DE PROPAGATION DES CHAINES.

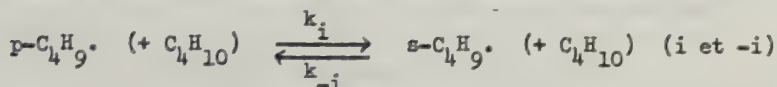
Rappelons qu'à l'instant initial, vers 500°C, la décomposition thermique du butane est représentée *essentiellement* par les stoechiométries :



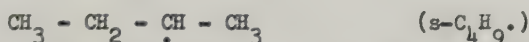
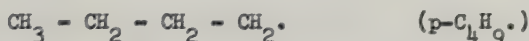
Ces réactions peuvent être interprétées à l'aide des processus de propagation suivants :



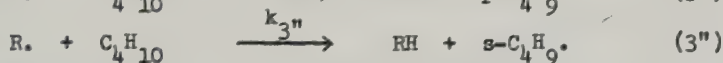
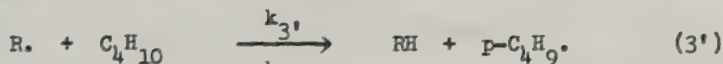
tenant compte, de plus, d'une isomérisation éventuelle :



Remarque I - Le radical libre $\text{C}_4\text{H}_9\cdot$ peut être sous l'une ou l'autre des deux formes suivantes :



de sorte que chacun des processus (3A), (3B) et (3C) représente en fait deux processus :



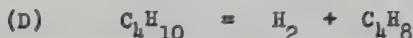
et par conséquent :

$$k_{3A} = k_{3'A} + k_{3''A}$$

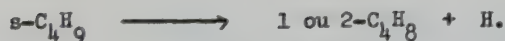
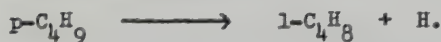
$$k_{3B} = k_{3'B} + k_{3''B}$$

$$k_{3C} = k_{3'C} + k_{3''C}$$

Remarque 2 - Nous avons négligé, dans le chapitre précédent, la stoechiométrie :



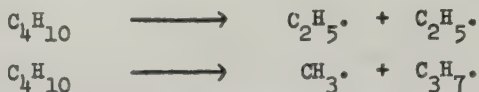
La formation primaire éventuelle de traces de butènes 1 et 2 pourrait s'interpréter par les processus :



qui, combinés au processus (3C), conduiraient à des "maillons" accessoires de propagation, rendant compte de la stoechiométrie (D).

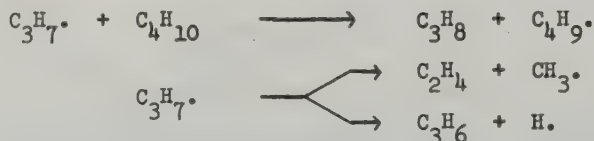
C - PROCESSUS D'INITIATION DES CHAINES.

Etant donné les ordres de grandeur des énergies nécessaires pour rompre une liaison C-H (98 kcal/mole) et une liaison C-C (86 kcal/mole), il est vraisemblable que l'initiation se fait par un processus quasi-monomoléculaire de rupture d'une liaison C-C du butane :



Il est très vraisemblable que, dans nos conditions expérimentales, ces processus pseudo-monomoléculaires sont d'ordre pratiquement égal à 1.

Le "transfert" est assuré par les processus :



Remarque - Nous n'avons pas dosé systématiquement le propane car sur la colonne utilisée, le propane est mal séparé du propylène. Comme, d'autre part, c'est une impureté du butane de départ, nous avons seulement vérifié que l'importance du pic du propane demeurerait pratiquement constante au cours de la pyrolyse. Ceci prouve qu'en aucun cas, il ne peut s'agir d'un produit de propagation ; par contre, il est vraisemblable qu'il en apparaisse de petites quantités par l'intermédiaire du premier processus de transfert.

D - PROCESSUS DE TERMINAISON DES CHAINES.

En admettant l'approximation de l'état quasi-stationnaire pour les radicaux libres, le calcul des concentrations radicalaires (cf. annexe III), d'après les données de la littérature, montre que

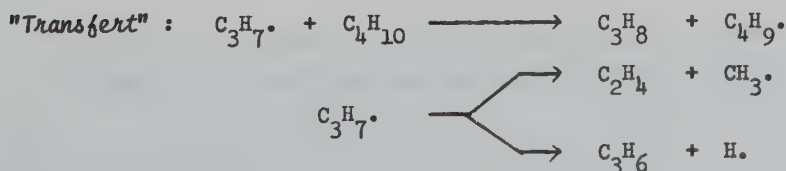
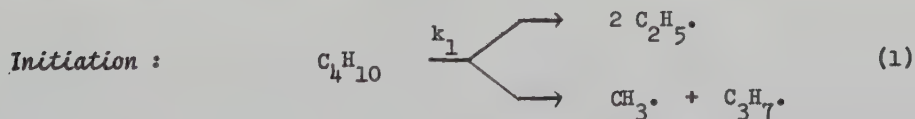
les radicaux libres $\text{CH}_3\cdot$ et $\text{C}_2\text{H}_5\cdot$ sont en concentrations voisines et nettement supérieures à celles des atomes libres H. et des radicaux libres $\text{C}_4\text{H}_9\cdot$.

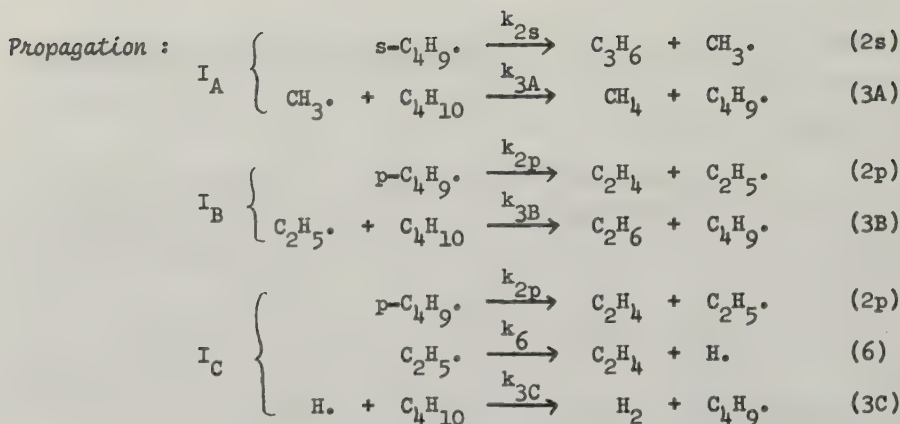
Il est donc très vraisemblable que les atomes H. et les radicaux $\text{C}_4\text{H}_9\cdot$ ne participent que de façon négligeable à la terminaison des chaînes. D'ailleurs, l'absence d'effet inhibiteur notable des parois du réacteur indique une faible concentration relative des atomes H. et d'autre part, le processus de recombinaison homogène des atomes H. nécessiterait des triples chocs. Enfin, une terminaison de chaînes impliquant la destruction deux à deux de radicaux $\text{C}_4\text{H}_9\cdot$ conduirait à un ordre initial global égal à 0,5, valeur très inférieure à celle déterminée expérimentalement ($n_0 = 1,25$).

Dans ces conditions, les processus homogènes de destruction, deux à deux, des radicaux libres $\text{CH}_3\cdot$ et $\text{C}_2\text{H}_5\cdot$ apparaissent comme les processus de terminaison les plus probables dans la pyrolyse du butane pur.

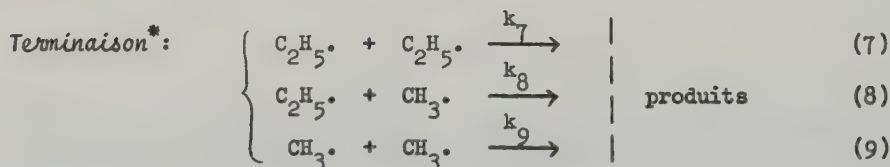
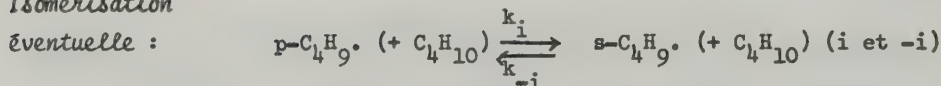
E - MECANISME DE PYROLYSE DU BUTANE A L'INSTANT INITIAL.

D'après ce qui précède -et en négligeant la formation, éventuellement primaire, des traces de butènes- nous sommes conduits à proposer le mécanisme radicalaire en chaînes suivant, pour représenter essentiellement la pyrolyse du butane pur à l'instant initial.





Isomérisation



Un tel mécanisme rend compte de la pyrolyse *homogène* du butane pur suivant les trois stoechiométries :



*

L'un des trois processus de terminaison peut être prépondérant.

Il est donc compatible avec les observations analytiques relatives dans les premiers chapitres de ce mémoire.

Néanmoins, il convient maintenant de préciser si le processus réversible éventuel (i et -i) d'isomérisation du radical $p\text{-C}_4\text{H}_9\cdot$ en le radical $s\text{-C}_4\text{H}_9\cdot$ est lent ou non par rapport aux processus de décomposition (ou de formation) de ces radicaux.

Il faut, ensuite, vérifier que le mécanisme proposé rend compte aussi d'autres résultats expérimentaux (ordre initial global, influence de CO_2 , énergie d'activation globale) et tenter de préciser les importances relatives des trois processus (7), (8) et (9) de terminaison des chaînes.

Pour répondre à ces questions, il est nécessaire, au préalable, de calculer les diverses relations cinétiques qu'on peut déduire du mécanisme proposé.

I V - D I S C U S S I O N

A - CALCUL DES RELATIONS CINÉTIQUES DÉDUITES DU MÉCANISME.

L'approximation des états quasi-stationnaires appliquée aux processus de propagation (cf. annexe III) permet de calculer les *rappports des concentrations stationnaires* des radicaux porteurs de chaînes.

Ces expressions sont simples si l'on suppose* :

$$\frac{k_{3'A}}{k_{3''A}} = \frac{k_{3'B}}{k_{3''B}} = \frac{k_{3'C}}{k_{3''C}}$$

On a alors :

$$\frac{(H_2)}{(C_2H_5\cdot)} = \frac{k_6}{k_{3C} (C_4H_{10})_0}$$

$$\frac{(CH_3\cdot)}{(s-C_4H_9\cdot)} = \frac{k_{2s}}{k_{3A} (C_4H_{10})_0}$$

* Ce qui revient à admettre que lors de la réaction :



le rapport des vitesses d'apparition des radicaux $p-C_4H_9\cdot$ et $s-C_4H_9\cdot$ est indépendant de la nature du radical $R\cdot$ qui peut être : $H\cdot$, $CH_3\cdot$ ou $C_2H_5\cdot$.

$$\frac{(C_2H_5\cdot)}{(p-C_4H_9\cdot)} = \frac{k_{2p}}{k_{3B} (C_4H_{10})_0 + k_6}$$

$$\frac{(CH_3\cdot)}{(C_2H_5\cdot)} = \frac{k_{3B}}{k_{3A}} \left[1 + \frac{k_6}{k_{3B} (C_4H_{10})_0} \right] \quad Q$$

$$\frac{(s-C_4H_9\cdot)}{(p-C_4H_9\cdot)} = \frac{k_{2s}}{k_{2p}} \quad Q$$

en posant :

$$Q = \frac{\frac{k_i}{k_{2p}} + \frac{k_{3''A}}{k_{3A}}}{\frac{k_{-i}}{k_{2s}} + \frac{k_{3'A}}{k_{3A}}}$$

Remarque - Telles qu'elles sont écrites ces dernières relations supposent que les processus inverses (i) et (-i) d'isomérisation sont d'ordre 1, c'est-à-dire que leurs vitesses s'écrivent $k_i (p-C_4H_9\cdot)$ et $k_{-i} (s-C_4H_9\cdot)$. Si au contraire, ces processus (i) et (-i) étaient des processus métathétiques (d'ordre 2) avec C_4H_{10} , il conviendrait de remplacer k_i par $k_i (C_4H_{10})_0$ et k_{-i} par $k_{-i} (C_4H_{10})_0$ dans ces relations et dans toutes les relations ultérieures où interviennent les constantes de vitesse k_i et k_{-i} .

Dans ces conditions, la vitesse initiale globale de pyrolyse du butane pur s'écrit, en faisant l'hypothèse des chaînes longues* :

$$V_0 = A V_0 + B V_0 + C V_0$$

avec :

$$A V_0 = k_{3A} (CH_3\cdot) (C_4H_{10})_0 = V_0^{CH_4} = V_0^{C_3H_6}$$

*

Cette hypothèse suppose négligeables les vitesses d'initiation et de terminaison des chaînes devant les vitesses de propagation.

$$V_{B O} = k_{3B} (C_2H_5 \cdot) (C_4H_{10})_O = V_O^{C_2H_6}$$

$$V_{C O} = k_6 (C_2H_5 \cdot) = V_O^{H_2}$$

Remarque 1 - Quelle que soit la terminaison envisagée, Q a une signification expérimentale puisque :

$$Q = \frac{A_{V O}}{B_{V O} + C_{V O}}$$

Remarque 2 - Le rapport $\frac{C_{V O}}{B_{V O}}$ s'écrit simplement en fonction des constantes de vitesse des processus de propagation (3B) et (6) :

$$\frac{C_{V O}}{B_{V O}} = \frac{k_6}{k_{3B} (C_4H_{10})_O}$$

En admettant que, dans nos conditions expérimentales, $k_6 = k_6' (C_4H_{10})^{1/2}$, d'après les valeurs de k_{3B} et k_6' trouvées dans la littérature (cf. annexe III), on trouve, pour une pression initiale de butane

$P_{C_4H_{10}} = 50 \text{ mm Hg}$ et à une température $T = 494^\circ\text{C}$, une valeur $\frac{C_{V O}}{B_{V O}} \approx \frac{1}{6}$

alors qu'expérimentalement $\frac{C_{V O}}{B_{V O}} \approx \frac{1}{4}$.

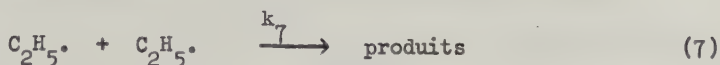
La vitesse initiale globale de pyrolyse du butane peut être calculée en tenant compte des processus d'initiation et de terminaison des chaînes, mais les expressions analytiques de V_O ne sont simples que si l'on se place dans l'un ou l'autre des deux cas limites suivants :

- 1) La terminaison des chaînes suivant le processus (7) est prépondérante.
- 2) La terminaison des chaînes suivant le processus (9) est prépondérante.

Nous examinerons, tour à tour, chacun de ces deux cas limites pour calculer, d'après le mécanisme, $A_{V O}$, $B_{V O}$, $C_{V O}$ et V_O .

1 - Le processus (7) est le processus de terminaison prépondérant.

Les processus (8) et (9) sont négligeables devant :



Dans ce cas :

$$A^V_o = k_{3B} Q \left(\frac{k_1}{k_7} \right)^{1/2} \left[1 + \frac{k_6}{k_{3B} (C_4H_{10})_o} \right] (C_4H_{10})_o^{3/2}$$

$$B^V_o = k_{3B} \left(\frac{k_1}{k_7} \right)^{1/2} (C_4H_{10})_o^{3/2}$$

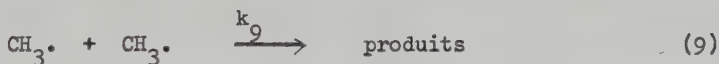
$$C^V_o = k_6 \left(\frac{k_1}{k_7} \right)^{1/2} (C_4H_{10})_o^{1/2}$$

et

$$V_o = k_{3B} (1 + Q) \left(\frac{k_1}{k_7} \right)^{1/2} \left[1 + \frac{k_6}{k_{3B} (C_4H_{10})_o} \right] (C_4H_{10})_o^{3/2}$$

2 - Le processus (9) est le processus de terminaison prépondérant.

Les processus (7) et (8) sont négligeables devant :



Dans ce cas :

$$A^V_o = k_{3A} \left(\frac{k_1}{k_9} \right)^{1/2} (C_4H_{10})_o^{3/2}$$

$$B^V_o = \frac{k_{3A}}{Q} \left(\frac{k_1}{k_9} \right)^{1/2} \frac{(C_4H_{10})_o^{3/2}}{1 + \frac{k_6}{k_{3B} (C_4H_{10})_o}}$$

$$C^V_o = \frac{k_{3A}}{Q} \left(\frac{k_1}{k_9} \right)^{1/2} \frac{(C_4H_{10})_o^{3/2}}{1 + \frac{k_{3B}}{k_6} (C_4H_{10})_o}$$

et

$$V_o = k_{3A} \left(1 + \frac{1}{Q} \right) \left(\frac{k_1}{k_9} \right)^{1/2} (C_4H_{10})_o^{3/2}$$

Dans le cas général où les trois processus (7), (8) et (9) participeraient *simultanément de façon notable* à la terminaison des chaînes, l'expression de V_o serait complexe ; mais les caractéristiques cinétiques de la réaction, dans ce cas général, seraient intermédiaires entre celles déterminées dans les deux cas limites précités.

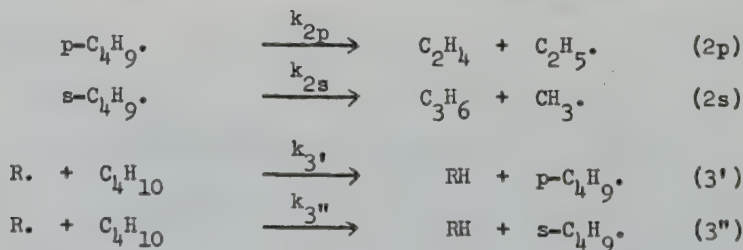
B - LE PROBLEME DE L'ISOMERISATION DES RADICAUX LIBRES BUTYLE.

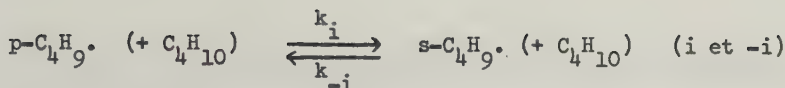
Les radicaux butyle existent sous deux formes isomères :

$p\text{-C}_4\text{H}_9\cdot$, radical butyle primaire : $\text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2\cdot$

$s\text{-C}_4\text{H}_9\cdot$, radical butyle secondaire : $\text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \dot{\text{C}}\text{H} - \text{CH}_3$

A l'instant initial, dans la pyrolyse du produit pur, la seule espèce moléculaire en quantité importante étant le butane, le rapport des concentrations stationnaires de ces deux espèces radicalaires est défini à partir des réactions élémentaires suivantes :





Les radicaux R. peuvent être : $\text{C}_2\text{H}_5\cdot$, $\text{CH}_3\cdot$ ou $\text{H}\cdot$.

Un problème important pour calculer le rapport stationnaire $\frac{(p\text{-C}_4\text{H}_9\cdot)}{(s\text{-C}_4\text{H}_9\cdot)}$ est de savoir si une isomérisation d'ordre 1 ou d'ordre 2 par les processus (i) et (-i) est négligeable ou non devant les réactions de propagation (2p), (2s) et (3).

Rappelons qu'à partir des processus de propagation des chaînes en supposant :

- l'approximation des états quasi-stationnaires pour les radicaux libres ;
- les chaînes longues ;
- $\frac{k_{3'A}}{k_{3''A}} = \frac{k_{3'B}}{k_{3''B}} = \frac{k_{3'C}}{k_{3''C}}$

Nous avons calculé, au paragraphe précédent, les rapports des concentrations des radicaux porteurs de chaînes et constaté que seuls les rapports $\frac{(p\text{-C}_4\text{H}_9\cdot)}{(s\text{-C}_4\text{H}_9\cdot)}$ et $\frac{(\text{CH}_3\cdot)}{(\text{C}_2\text{H}_5\cdot)}$ dépendent d'une isomérisation éventuelle des radicaux $\text{C}_4\text{H}_9\cdot$ par l'intermédiaire du terme* :

$$Q = \frac{\frac{k_i}{k_{2p}} + \frac{k_{3''A}}{k_{3A}}}{\frac{k_{-i}}{k_{2s}} + \frac{k_{3'A}}{k_{3A}}}$$

* Rappelons également que si l'isomérisation est d'ordre 2, il convient de remplacer k_i et k_{-i} par $k_i (\text{C}_4\text{H}_{10})_0$ et $k_{-i} (\text{C}_4\text{H}_{10})_0$ chaque fois que cela est nécessaire.

représenté expérimentalement par le rapport $\frac{A^V_o}{B^V_o + C^V_o}$.

Envisageons successivement les deux cas limites d'une isomérisation (monomoléculaire ou bimoléculaire) *très rapide* et *très lente*.

1 - L'isomérisation (i, -i) est très rapide.

Que le processus d'isomérisation soit d'ordre 1 ou 2, le terme Q peut s'écrire :

$$Q \approx Q_I = \frac{k_i}{k_{-i}} \frac{k_{2s}}{k_{2p}}$$

Ceci implique la relation suivante entre les énergies d'activation des différents facteurs :

$$E_Q \approx E_{k_i/k_{-i}} + E_{k_{2s}/k_{2p}}$$

Or d'après les données de la littérature :

$$E_{k_{2s}/k_{2p}} = -1500 \text{ cal/mole} \quad (56)$$

et la réaction (i) est exothermique ⁽⁶¹⁾ ($\Delta H^\circ = -3500 \text{ cal/mole}$)

Dans ces conditions :

$$E_Q \approx E_{k_i/k_{-i}} + E_{k_{2s}/k_{2p}} \approx -5000 \text{ cal/mole}$$

Cette valeur de E_Q est peu compatible avec l'énergie d'activation du rapport $\frac{A^V_o}{B^V_o + C^V_o}$ déterminée par PURNELL et QUINN ⁽⁴³⁾ dans la pyrolyse du butane pur vers 518°C puisque ces auteurs ont trouvé :

$$\frac{A^V_o}{B^V_o + C^V_o} \approx 0,77 e^{2000/RT}$$

De tels résultats rendent peu probable l'isomérisation rapide des radicaux butyle.

Une étude à l'aide d'éléments marqués (⁶²) conduit à la même conclusion en ce qui concerne l'éventualité d'une isomérisation monomoléculaire.

2 - L'isomérisation (i, -i) est très lente.

Q peut s'écrire alors :

$$Q = Q_{II} = \frac{k_3''A}{k_3'A}$$

Or, les valeurs de $\frac{k_3''A}{k_3'A}$ obtenues dans la littérature :

$$\frac{k_3''A}{k_3'A} = 0,66 e^{2100/RT} \quad (63)$$

$$\frac{k_3''A}{k_3'A} = 1,2 e^{1650/RT} \quad (60)$$

sont suffisamment voisines de la valeur du rapport $\frac{A^V_0}{B^V_0 + C^V_0}$ déterminée par PURNELL et QUINN (⁴³) pour qu'on puisse admettre que l'isomérisation des radicaux butyle, dans la pyrolyse du butane pur, est très lente.

Remarque 1 - Le fait d'envisager une isomérisation des radicaux butyle ni très rapide ni très lente ne conduirait pas, bien entendu à un bon accord entre la valeur de Q calculée à partir des constantes de vitesse et la valeur expérimentale du rapport $\frac{A^V_0}{B^V_0 + C^V_0}$ défini par PURNELL et QUINN.

Remarque 2 - Dans le cas d'une isomérisation métathétique des radicaux butyle, le terme Q est fonction de la pression initiale de butane.

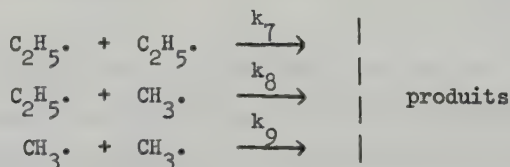
Expérimentalement nous n'avons observé aucune variation du rapport

$$\frac{A \frac{V_o}{V_o + C \frac{V_o}{V_o}}}{B \frac{V_o}{V_o} + C \frac{V_o}{V_o}} \text{ en doublant la pression initiale de butane.}$$

En conclusion, nous pouvons admettre que les processus d'isomérisation des radicaux $C_4H_9\cdot$ ont lieu à des vitesses suffisamment faibles pour être négligés dans le mécanisme de propagation de la pyrolyse du butane pur à l'instant initial. Ceci revient à remplacer Q par $\frac{k_3''A}{k_3'A}$ dans toutes les expressions de vitesses qui ont été écrites précédemment.

C - SUR LES PROCESSUS DE TERMINAISON DES CHAINES.

Le mécanisme radicalaire proposé pour interpréter la pyrolyse homogène du butane pur à l'instant initial fait intervenir essentiellement trois processus de terminaison :



Les relations cinétiques déduites du mécanisme ont permis de calculer* la vitesse initiale globale de la réaction dans deux cas limites : celui où la réaction (7) est le processus de terminaison prépondérant et celui où il s'agit de la réaction (9).

*

On suppose, désormais, que $Q \approx Q_{II} = \frac{k_3''A}{k_3'A}$

Il convient de savoir, *d'après l'expérience*, si effectivement l'un ou l'autre des deux processus (7) ou (9) est prépondérant ou bien si les trois réactions élémentaires (7) (8) et (9) participent simultanément à la rupture des chaînes.

Pour cela, nous comparerons les résultats expérimentaux (ordre initial global, influence d'un gaz inerte...) avec les conséquences du mécanisme proposé selon que l'on envisage l'une ou l'autre des trois hypothèses de terminaison des chaînes.

1 - Ordre initial global.

Dans l'approximation des états quasi-stationnaires des radicaux libres, et en supposant les chaînes longues, la terminaison des chaînes suivant le processus (7) exclusivement conduit à une expression de la vitesse initiale globale :

$$V_o = \left(1 + \frac{k_{3''A}}{k_{3'A}}\right) \left(\frac{k_1}{k_7}\right)^{1/2} \left[k_{3B} (C_4H_{10})_o^{3/2} + k_6 (C_4H_{10})_o^{1/2} \right]$$

En admettant, d'après les résultats de PURNELL et QUINN ⁽⁴³⁾ que, dans le domaine de pression étudié ici, la constante k_6 de décomposition du radical C_2H_5 est d'ordre 1/2 par rapport à la pression initiale, nous constatons que l'ordre global de la pyrolyse du butane est compris entre 1 et 3/2. V_o s'écrit alors :

$$V_o \approx (1 + Q) \left(\frac{k_1}{k_7}\right)^{1/2} \left[k_{3B} (C_4H_{10})_o^{3/2} + k'_6 (C_4H_{10})_o \right]$$

L'ordre global n_o de la pyrolyse dépend de l'importance relative des termes k_{3B} et k'_6 mais peut être calculé à partir de l'expression analytique de V_o :

$$n_o = \frac{d \log V_o}{d \log (C_4H_{10})_o}$$

En tenant compte des processus de propagation qui ont déjà été proposés, n_o est lié au rapport :

$$\alpha = \frac{\frac{C_2H_6}{V_o}}{\frac{H_2}{V_o}} = \frac{2 \frac{C_2H_6}{V_o}}{\frac{C_2H_4}{V_o} - \frac{C_2H_6}{V_o}} = \frac{k_{3B}}{k_6} (C_4H_{10})_o^{1/2}$$

et s'écrit :

$$n_o = \frac{1 + 1,5 \alpha}{1 + \alpha}$$

Le tableau VI donne les valeurs de n_o , calculées par cette formule, suivant le mode d'expression de α . Il tient compte de nos résultats expérimentaux et des résultats de PURNELL et QUINN (⁴³).

Tableau VI

Calcul de 1^{er} ordre initial global

Référence	$\frac{\frac{C_2H_6}{V_o}}{\frac{H_2}{V_o}}$	$\frac{2 \frac{C_2H_6}{V_o}}{\frac{C_2H_4}{V_o} - \frac{C_2H_6}{V_o}}$	n_o	Conditions expérimentales
ce travail	2,6	4,2	1,36 - 1,4	$P_o = 50 \text{ mm Hg}$ $T = 494^\circ\text{C}$
Purnell et Quinn		3,3	1,37	$P_o = 50 \text{ mm Hg}$ $T = 518^\circ\text{C}$

Les valeurs de n_o , ainsi calculées, sont légèrement plus élevées que la valeur de 1^{er} ordre définie manométriquement ($n_o = 1,25$).

Par ailleurs, dans le cas d'une terminaison des chaînes par *recombinaison exclusive des radicaux* $\text{CH}_3\cdot$, l'ordre global de la pyrolyse n'est rigoureusement égal à 1,5 que si la combinaison des radicaux $\text{CH}_3\cdot$ est d'ordre 2. Mais, dans le domaine de pression 20-80 mm Hg étudié ici, la constante k_9 de recombinaison des radicaux $\text{CH}_3\cdot$ augmente encore un peu avec la pression ⁽⁵⁴⁾ de sorte qu'une rupture des chaînes suivant le seul processus (9) n'est pas incompatible avec un ordre initial global de pyrolyse $n_0 = 1,25$.

Bien entendu, la terminaison des chaînes par *destruction deux à deux des radicaux* $\text{CH}_3\cdot$ et $\text{C}_2\text{H}_5\cdot$ ayant des conséquences cinétiques intermédiaires par rapport aux deux cas limites qui viennent d'être envisagés, l'ordre initial global déterminé expérimentalement ($n_0 = 1,25$) est compatible avec le mécanisme proposé et en particulier avec les processus de terminaison (7), (8) et (9). Mais le seul examen de l'ordre initial global ne permet pas de préciser l'importance relative de chacun de ces trois processus de terminaison.

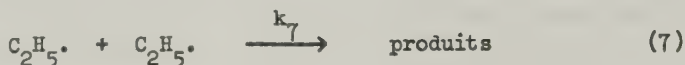
2 - Influence d'un gaz inerte (CO_2).

La présence d'un gaz inerte, toutes choses égales par ailleurs,* ne modifie pas la vitesse d'initiation des chaînes et par suite leur vitesse de terminaison (cf. annexe III).

Par contre, dans le domaine de pression étudié ici (50-100 mm Hg), les constantes k_9 (d'ordre 2) de recombinaison des radicaux $\text{CH}_3\cdot$ et k_6 (d'ordre 1) de décomposition du radical $\text{C}_2\text{H}_5\cdot$ augmentent avec la pression totale ⁽⁵⁴⁾ ⁽⁴³⁾.

* Même température, même pression initiale de butane.

- Si la terminaison des chaînes a lieu de façon prépondérante, suivant le processus (7) :

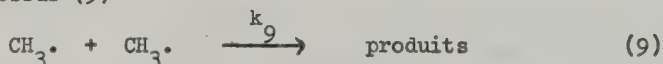


la vitesse de terminaison s'écrit :

$$v_t = k_7 (C_2H_5\cdot)^2$$

La concentration ($C_2H_5\cdot$) demeure constante lorsqu'on ajoute un inerte, mais la variation de k_6 avec la pression totale, dans l'expression de $\frac{(CH_3\cdot)}{(C_2H_5\cdot)}$ implique une augmentation de la concentration ($CH_3\cdot$).

- Si la terminaison des chaînes a lieu de façon prépondérante, suivant le processus (9)



la vitesse de terminaison s'écrit :

$$v_t = k_9 (CH_3\cdot)^2$$

L'augmentation de k_9 avec la pression totale implique une diminution de la concentration stationnaire ($CH_3\cdot$) et, puisque $\frac{(CH_3\cdot)}{(C_2H_5\cdot)}$ est (par l'intermédiaire de k_6) une fonction croissante de la pression, une diminution corrélative de la concentration ($C_2H_5\cdot$).

Ces résultats, compte tenu des expressions de $v_o^{CH_4}$, $v_o^{C_2H_6}$ et $v_o^{H_2}$, permettent de définir l'influence que laisse prévoir le mécanisme dans chacune des deux hypothèses limites de rupture des chaînes (7 ou 9) sur les vitesses de formation du méthane, de l'éthane et de l'hydrogène (cf. tableau VII).

Tableau VII

Comportement de $V_o^{\text{CH}_4}$, $V_o^{\text{C}_2\text{H}_6}$ et $V_o^{\text{H}_2}$
en présence d'un gaz inerte

type de rupture	$2 \text{C}_2\text{H}_5\cdot \rightarrow \text{produits}$	$2 \text{CH}_3\cdot \rightarrow \text{produits}$
$V_o^{\text{CH}_4}$		
$V_o^{\text{C}_2\text{H}_6}$		
$V_o^{\text{H}_2}$		*



Comportement décroissant, stationnaire, croissant.

*

Dans cette hypothèse de rupture des chaînes, l'influence cinétique du gaz inerte est double puisque k_6 augmente et $(\text{C}_2\text{H}_5\cdot)$ diminue avec la pression totale.

Puisqu'expérimentalement, lorsqu'on ajoute CO_2 , $V_o^{\text{CH}_4}$ demeure pratiquement constant alors que $V_o^{\text{C}_2\text{H}_6}$ diminue, aucune des deux hypothèses limites ne paraît rendre compte à elle seule de ces observations.

Par contre, si on admet l'hypothèse d'une rupture des chaînes par destruction deux à deux des radicaux $\text{CH}_3\cdot$ et $\text{C}_2\text{H}_5\cdot$ (processus 7, 8 et 9), la vitesse de terminaison s'écrit :

$$v_t = k_9 (\text{CH}_3\cdot)^2 + k_8 (\text{CH}_3\cdot) (\text{C}_2\text{H}_5\cdot) + k_7 (\text{C}_2\text{H}_5\cdot)^2$$

soit encore :

$$v_t = (\text{CH}_3\cdot)^2 \left[k_9 + k_8 \frac{(\text{C}_2\text{H}_5\cdot)}{(\text{CH}_3\cdot)} + k_7 \frac{(\text{C}_2\text{H}_5\cdot)^2}{(\text{CH}_3\cdot)^2} \right]$$

k_9 étant une fonction croissante de la pression totale, $\frac{(C_2H_5\cdot)}{(CH_3\cdot)}$ une fonction décroissante, la concentration stationnaire des radicaux $CH_3\cdot$ peut n'être que peu affectée par la présence d'un gaz inerte, ce qui de plus, implique une diminution de la concentration des radicaux $C_2H_5\cdot$.

Ces résultats seraient parfaitement compatibles avec l'invariance de $V_{O}^{CH_4}$ et la diminution de $V_{O}^{C_2H_6}$ lorsqu'on ajoute CO_2 .

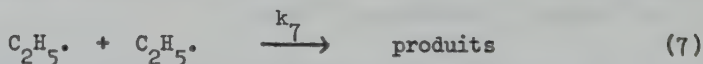
L'augmentation notable de $V_{O}^{H_2}$ signifierait, dans ce cas, que l'effet accélérateur sur la constante k_6 est supérieur à l'inhibition qui traduit la diminution de la concentration stationnaire ($C_2H_5\cdot$). Ceci est très vraisemblable puisque, dans ce domaine, k_6 est d'ordre environ 1/2 par rapport à la pression totale (⁴³).

Remarque - D'après les relations cinétiques déduites du mécanisme et les expressions des constantes de vitesse tirées de la littérature, dans le cas d'une rupture prépondérante par recombinaison des radicaux libres $CH_3\cdot$, l'énergie d'activation globale serait voisine de 49 kcal/mole et, dans le cas d'une destruction des radicaux $C_2H_5\cdot$ elle serait comprise entre 55 et 82 kcal/mole.

La valeur *approchée* $E_O = 66$ kcal/mole définie manométriquement dans ce travail est assez proche de la valeur moyenne $E_O = 65 \pm 17$ kcal/mole qu'on pourrait déduire du mécanisme dans le cas intermédiaire d'une rupture par destruction deux à deux des radicaux $CH_3\cdot$ et $C_2H_5\cdot$.

3 - Comparaison avec les résultats d'autres auteurs.

SAGERT et LAIDLER (⁴⁴) ont admis en 1963 que la rupture des chaînes dans la pyrolyse du butane pur avait lieu suivant le processus (7) :



Ces auteurs considéraient, alors, que les constantes de vitesse k_8 et k_9 étaient d'ordre 3 et que, par suite, les processus de terminaison (8) et (9) ne pouvaient être importants.

Cette hypothèse était néanmoins en contradiction avec la valeur expérimentale de l'ordre ($n_o = 1,5$) proposée dans ce même travail puisque, comme nous l'avons vu précédemment, l'ordre global 1,5 n'est compatible avec une rupture exclusive en $2 \text{ C}_2\text{H}_5\cdot$ que si la stoechiométrie (C) est négligeable devant la réaction (B), ce qui n'était pas le cas dans le domaine de température et de pression exploré par SAGERT et LAIDLER.

PURNELL et QUINN ont aussi proposé le processus (7) pour la terminaison des chaînes de pyrolyse du butane pur et ont, également, déterminé un ordre initial global $n_o = 1,5$. Ce travail est, par conséquent, sujet à la même critique que celui de SAGERT et LAIDLER.

Néanmoins, en utilisant les pourcentages relatifs de chaque produit (grandeurs qui se conservent bien dans les premiers instants de la réaction) et non pas les vitesses initiales de formation des produits déduites directement des courbes cinétiques, nous avons calculé, d'après les résultats de PURNELL et QUINN, un ordre initial global $n_o = 1,37$.

Cette valeur plus proche de notre résultat ($n_o = 1,25$) serait cette fois compatible avec les stoechiométries de pyrolyse du butane et l'hypothèse d'une rupture des chaînes par interaction des radicaux $\text{C}_2\text{H}_5\cdot$, comme l'ont d'ailleurs montré également TOROK et SANDLER (77) dans une analyse récente des travaux de PURNELL et QUINN.

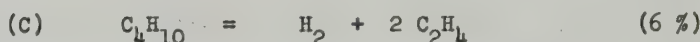
Mais il convient alors de souligner que, dans les conditions expérimentales de ces différents travaux, la recombinaison des radicaux $\text{CH}_3\cdot$ est d'ordre compris entre 1 et 2 et que, par conséquent, elle n'est pas, non plus, incompatible avec un ordre inférieur à 1,5.

Les mesures d'ordre ne sont donc pas un bon critère pour choisir parmi les divers types de terminaison des chaînes dans la pyrolyse du butane pur à l'instant initial.

Comme cela a été vu précédemment, ce sont les expériences en présence d'un gaz inerte qui nous ont permis, ici, de conclure.

V - C O N C L U S I O N

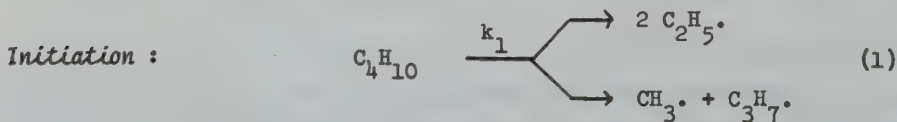
Vers 500°C et pour des pressions initiales voisines de 50 mm Hg, le butane pur se décompose essentiellement suivant trois stoechiométries primaires principales :



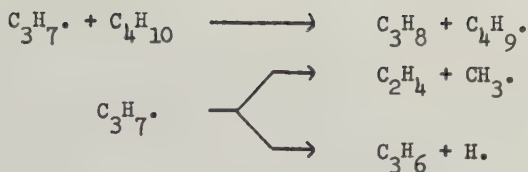
dont les importances relatives sont notées entre parenthèses.

La présence de radicaux dans le milieu et l'inhibition pratiquement complète par l'oxygène et le propylène montrent que cette réaction de décomposition est, en majeure partie, *radicalaire en chaînes*. L'absence d'effet de paroi notable prouve de plus qu'elle est essentiellement *homogène*.

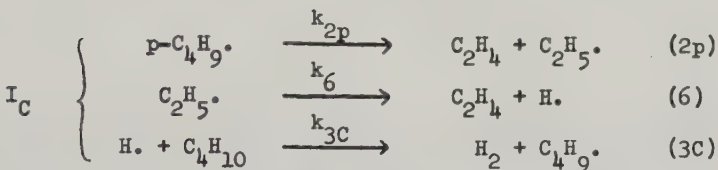
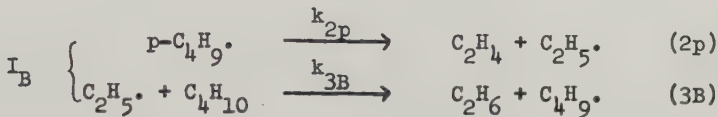
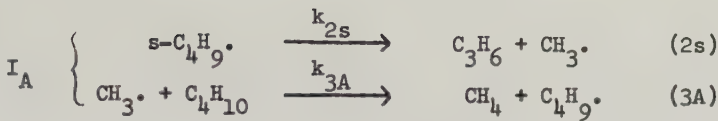
Dans ces conditions, les trois stoechiométries primaires principales, l'ordre initial global, l'énergie d'activation globale et l'influence d'un gaz inerte peuvent s'interpréter simplement grâce au mécanisme suivant :



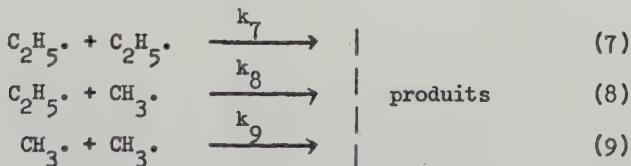
"Transfert":



Propagation :



Terminaison :



Le mécanisme et la cinétique de la pyrolyse du butane pur, précisées dans cette première partie, servent de base à l'étude de la pyrolyse du butane en présence d'additifs (substances hydrogénées et oxygène) qui va suivre maintenant.

-:-:-:-:-

DEUXIEME PARTIE

ACCELERATION OU INHIBITION ,

PAR DES CORPS HYDROGENES ,

DE LA PYROLYSE DU BUTANE NORMAL

-:-:-:-:-

Pour tenter de donner une interprétation synthétique des effets d'accélération ou d'inhibition, par des corps hydrogénés, de la pyrolyse de certaines substances organiques, NICLAUSE, MARTIN, BARONNET et SCACCHI ont proposé un mécanisme schématique (⁷⁹), qui a été vérifié expérimentalement dans le cas de la pyrolyse de deux alcanes à une seule équation stoechiométrique primaire principale de décomposition : l'éthane (⁶) et le néopentane (⁸¹).

Dans cette deuxième partie après avoir rappelé certains résultats de ces auteurs, nous envisagerons la généralisation de ce mécanisme à la pyrolyse du butane.

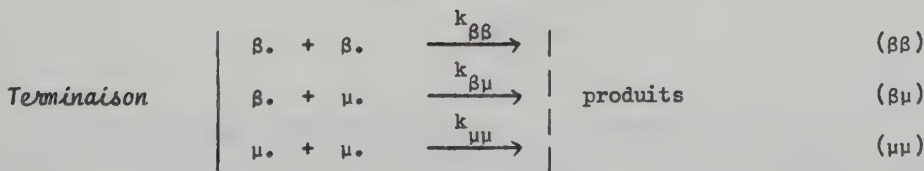
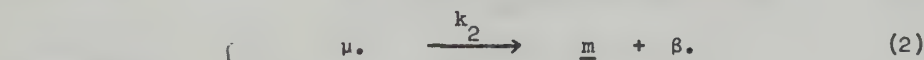
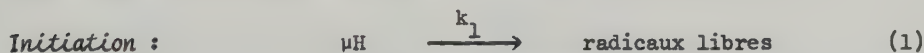
Nous étudierons, tout d'abord, la pyrolyse du butane en présence d'*hydrogène sulfuré*.

Nous examinerons ensuite l'influence du *propylène* et de l'*éthylène*, produits primaires principaux de la pyrolyse du butane pur, qui sont susceptibles d'être responsables de son auto-inhibition.

I - ETUDE THEORIQUE D'UN MECANISME D'ACCELERATION OU D'INHIBITION, PAR DES CORPS HYDROGENES, DE LA PYROLYSE D'UNE SUBSTANCE ORGANIQUE

A - CAS D'UNE CHAÎNE A UN SEUL MAILLON DE DECOMPOSITION.

A l'instant initial, le mécanisme de pyrolyse homogène, en chaînes, d'une substance organique μH (hydrocarbure saturé par exemple), peut souvent être schématisé de la manière suivante. en utilisant le symbolisme de GOLDFINGER, LETORT et NICLAUSE ⁽⁷⁾ :

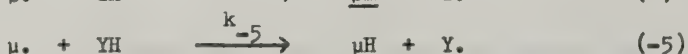
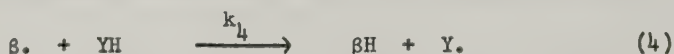


Dans ce schéma, μH est la substance organique pyrolysée, μ désigne le radical libre porteur de chaîne qui se décompose monomoléculairement, et β . celui qui réagit bimoléculairement avec μH en lui arrachant un atome d'hydrogène. Les produits principaux de pyrolyse de μH sont : m et βH .

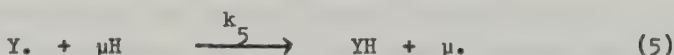
Ce mécanisme représente symboliquement, mais rigoureusement, la pyrolyse de certaines substances (éthane et néopentane par exemple) n'impliquant qu'une seule équation stoechiométrique primaire principale.

Supposons, maintenant qu'on décompose cette substance organique μH en présence d'une autre substance (minérale ou organique) YH , comportant également un atome d'hydrogène "mobile".

Les porteurs de chaînes β . et μ . vont alors pouvoir réagir aussi avec YH en donnant naissance à de nouveaux radicaux libres Y . :

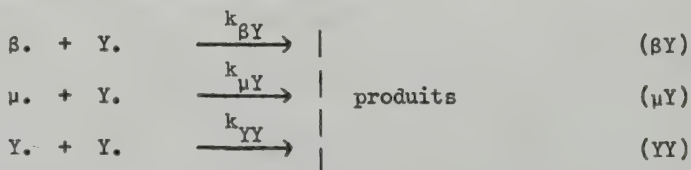


et les radicaux libres Y . vont pouvoir réagir avec μH :

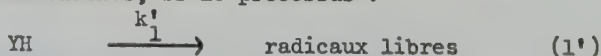


On remarque que le processus (5) régénère la substance YH consommée dans les processus (4) et (-5).

En présence de YH ajouté, il peut, en outre, apparaître trois nouveaux processus de terminaison des chaînes :



Enfin la présence de YH peut éventuellement augmenter la vitesse d'initiation des chaînes, si le processus :

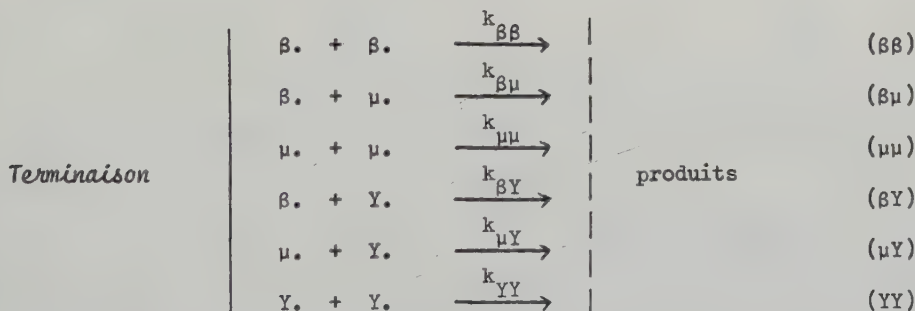
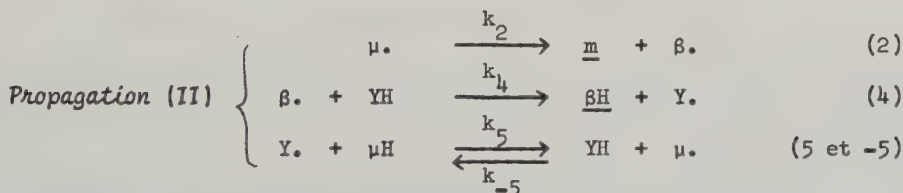
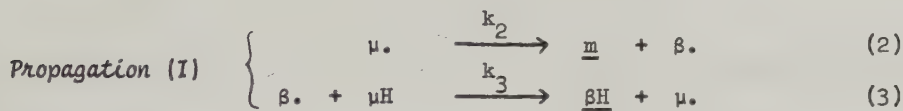
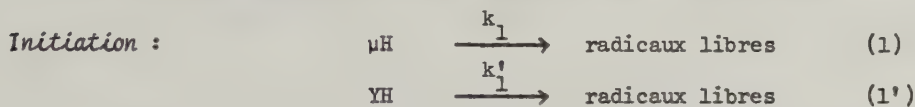


n'est pas négligeable devant le processus (1).

Telles sont, à l'instant initial, les complications les plus vraisemblables qu'on peut prévoir, par addition de YH à la substance

organique μH qu'on pyrolyse, si, contrairement au radical $\mu.$, le radical $\gamma.$ est thermiquement stable, ce que nous supposons ici.

Le mécanisme de décomposition, à l'instant initial, de μH en présence de γH peut alors être représenté symboliquement comme suit :



En l'absence de γH , les radicaux $\beta.$ et $\mu.$ ne peuvent propager que la décomposition en chaînes de μH selon (I).

Mais le mécanisme proposé implique qu'en présence de γH , il se propage également un autre type (II) de décomposition en chaînes de μH , faisant participer de nouveaux radicaux libres $\gamma.$, mais conduisant à la

même équation stoechiométrique que (I), à savoir :

$$\mu H = \underline{m} + \underline{\beta H}$$

Remarque - On note que, dans ce schéma, YH n'est pas consommé dans la propagation des chaînes ; par contre, des trois nouveaux processus de terminaison (βY), (μY) et (YY), le dernier, au moins, conduit à une consommation de YH.

Il se propage alors simultanément, dans le milieu, deux types de réactions en chaînes de décomposition de μH . Le tableau VIII représente schématiquement ces deux types de *propagation* de chaînes.

En présence de YH, la "chaîne cinétique" de la réaction globale de décomposition de μH est complexe ; elle comporte un certain nombre de "maillons" représentatifs de chacun des deux types de propagation (I) et (II).

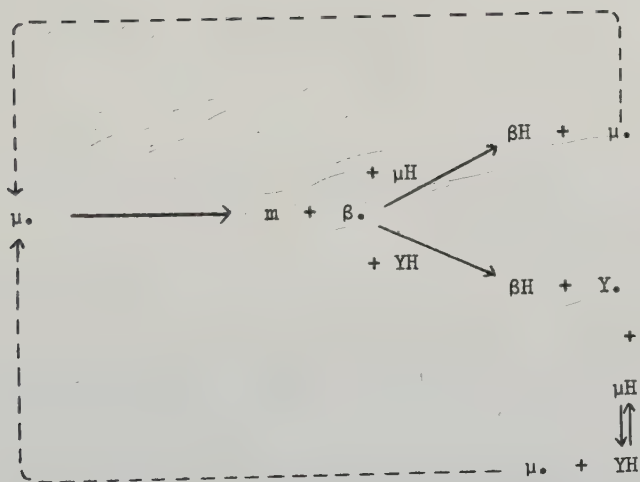
En supposant que les chaînes sont longues, on peut montrer (⁷⁹) que dans le cas général, le rapport $\frac{(v_o)_{YH}}{v_o}$ des vitesses initiales de *pyrolyse* de μH en présence ou en l'absence de YH, toutes autres choses égales par ailleurs [même $(\mu H)_o$, même température] est de la forme :

$$\frac{(v_o)_{YH}}{v_o} = \frac{(\mu_o)_{YH}}{(\mu_o)} = \left[1 + \frac{k_4 (YH)_o}{k_3 (\mu H)_o} \right] \frac{(\beta_o)_{YH}}{(\beta_o)}$$

soit, en supposant vérifiée l'approximation des états quasi-stationnaires pour les radicaux libres et en exprimant les rapports des concentrations stationnaires des radicaux porteurs de chaînes :

$$\frac{(v_o)_{YH}}{v_o} = \frac{\left[1 + \frac{k_4 (YH)_o}{k_3 (\mu H)_o} \right] \left[1 + \frac{k'_1 (YH)_o}{k_1 (\mu H)_o} \right]^{1/2}}{\left[1 + x (YH)_o + y (YH)_o^2 + z (YH)_o^3 + v (YH)_o^4 \right]^{1/2}} \quad [R]$$

Tableau VIII



Stoechiométrie

$$(I) \quad \mu H = m + \beta H$$

$$(II) \quad \mu H = m + \beta H$$

x, y, z et v étant des fonctions de $(\mu H)_0$ et de constantes de vitesse de propagation et de terminaison.

On constate que YH exerce, *à la fois*, sur la pyrolyse de μH :

- une influence *inhibitrice*, due au fait que YH tend à faire apparaître de nouveaux processus de terminaison des chaînes,
- une influence *accélératrice*, due au fait que YH fait apparaître un nouveau type (II) de décomposition en chaînes de μH ,
- éventuellement, une *seconde influence accélératrice* si la présence de YH accroît sensiblement la vitesse d'initiation des chaînes.

Telle qu'elle est écrite, la relation [R] implique que les processus d'initiation (1) et (1') sont d'ordre 1, ainsi que le processus (2), que les processus de terminaison sont tous d'ordre 2 et que leurs constantes de vitesse sont toutes du même ordre de grandeur.

L'étude théorique de l'influence cinétique globale de YH dans le cas général serait déjà extrêmement complexe dans le cas de la pyrolyse d'un hydrocarbure à une seule chaîne de décomposition. Néanmoins, si on remarque que dans la *décomposition de μH pur* on a :

$$\frac{(\beta.)}{(\mu.)} = \frac{k_2}{k_3 (\mu H)_0}$$

les valeurs relatives de k_2 et k_3 $(\mu H)_0$ conditionnent les concentrations relatives des radicaux libres $\beta.$ et $\mu.$ et, par suite, les importances relatives des trois processus possibles de terminaison ($\beta\beta$), ($\beta\mu$) et ($\mu\mu$) dans la décomposition de μH pur.

Dans ces conditions la relation [I] se simplifie lorsqu'on envisage l'un ou l'autre des deux cas limites, a priori possibles :

1°) $k_3 (\mu\text{H})_0 \ll k_2$ c'est-à-dire $(\beta.) \gg (\mu.)$

2°) $k_2 \ll k_3 (\mu\text{H})_0$ c'est-à-dire $(\mu.) \gg (\beta.)$

et, ainsi, on peut définir dans certains cas *l'influence globale* de YH sur la pyrolyse de μH .

Ces simplifications ont été longuement discutées ⁽⁷⁹⁾ et leur validité a été confirmée dans les cas de la pyrolyse de l'éthane ⁽⁶⁾ et du néopentane ⁽⁸¹⁾ ; nous en rappellerons seulement, brièvement, les principales conclusions.

1°) 1er cas limite : $k_3 (\mu\text{H})_0 \ll k_2$

La pyrolyse du néopentane relève de ce premier cas limite.*

a - Supposons, tout d'abord, qu'on ait : $k_5 < k_3$, c'est-à-dire que le radical libre Y. soit *moins réactif* que le radical libre β . vis-à-vis de μH .

On peut montrer ⁽⁷⁹⁾ que, si YH n'augmente pas la vitesse d'initiation des chaînes, YH exerce *globalement une influence inhibitrice* sur la pyrolyse de μH . Le rapport $\frac{(v_o)^{\text{YH}}}{v_o}$ diminue tout d'abord rapidement, puis tend lentement vers 0 (inhibition complète) lorsque $(\text{YH})_0$ augmente.

Si, au contraire, YH augmente la vitesse d'initiation, l'addition croissante de YH ne peut conduire, tout d'abord, globalement à une *inhibition* de la pyrolyse de μH que si le terme accélérateur dû

* Dans la pyrolyse du néopentane pur ⁽⁸¹⁾, les porteurs de chaînes sont les radicaux CH_3 . (radical β .) et $\text{néo-C}_5\text{H}_{11}$. (radical μ .)
Il a été montré que :



aux initiations nouvelles n'est pas trop important. Dans ce cas, quand $(YH)_0$ augmente le rapport $\frac{(v_o)_{YH}}{v_o}$ décroît de moins en moins vite, puis passe généralement par un *minimum très plat*.

Bien entendu, si la substance YH accroît nettement la vitesse d'initiation des chaînes, elle peut accélérer globalement la pyrolyse de μH , bien que Y. soit moins réactif que β . vis-à-vis de μH .

b - Supposons, maintenant, qu'on ait : $k_3 < k_5$, c'est-à-dire que le radical Y. soit *plus réactif* que le radical β . vis-à-vis de μH .

Alors, dans tous les cas YH *accélère* la pyrolyse de μH et quand $(YH)_0$ croît, cet effet accélérateur augmente puis passe par un *maximum très plat*.

2°) 2ème cas limite : $k_2 \ll k_3 (\mu H)_0$

La pyrolyse de l'éthane* relève de ce deuxième cas limite.

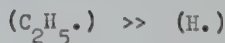
On peut montrer ⁽⁷⁹⁾ que si YH n'augmente pas la vitesse d'initiation des chaînes, YH exerce une influence *purement inhibitrice* sur la pyrolyse de μH .

Sinon, pour que YH *inhibe*, toujours, *globalement* la pyrolyse de μH , il faut que YH n'augmente pas trop la vitesse d'initiation des chaînes, sans quoi l'addition croissante de YH conduit dès le début à une *accélération globale* de la pyrolyse de μH .

Remarque - Si k_2 était de l'ordre de grandeur de $k_3 (\mu H)_0$ les conséquences cinétiques du mécanisme seraient intermédiaires entre celles déterminées dans chacun des deux cas limites précédents [cf. ⁽⁷⁹⁾].

*

Dans la pyrolyse de l'éthane pur, les radicaux porteurs de chaînes sont : II. (radical β .) et $C_2H_5\cdot$ (radical μ .). Il a été montré ⁽⁶⁾ que :



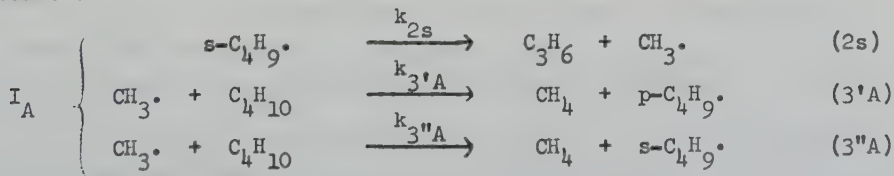
Ces résultats montrent que, dans le cas de la pyrolyse d'un hydrocarbure à une seule chaîne de décomposition, le mécanisme qui suppose que les radicaux libres β . et μ . (porteurs de chaînes dans la décomposition de μH pur) peuvent réagir avec YH en donnant un nouveau radical Y., thermiquement stable mais susceptible de réagir avec μH en régénérant YH, peut rendre compte d'une *augmentation* ou d'une *diminution* de la vitesse initiale de décomposition homogène de μH . Ce mécanisme a été confirmé dans deux cas particuliers : la pyrolyse du néopentane (⁸¹) et celle de l'éthane (⁶).

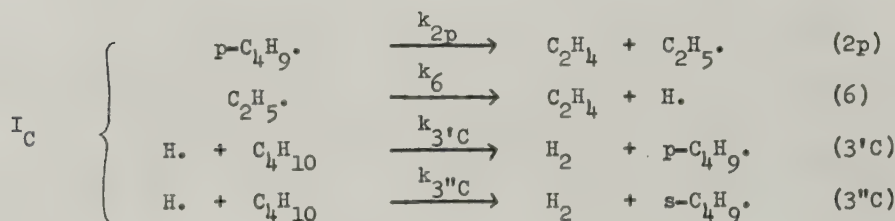
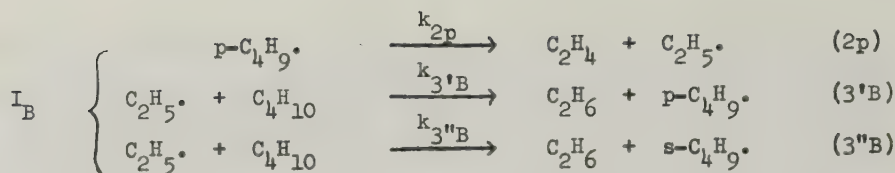
B - CAS D'UNE CHAÎNE A PLUSIEURS MAILLONS DE DECOMPOSITION : EXEMPLE DU BUTANE.

Le mécanisme théorique qui vient d'être exposé ne s'applique directement qu'à la pyrolyse d'un hydrocarbure n'impliquant qu'un seul type de maillon de propagation des chaînes (une seule équation stoechiométrique primaire principale).

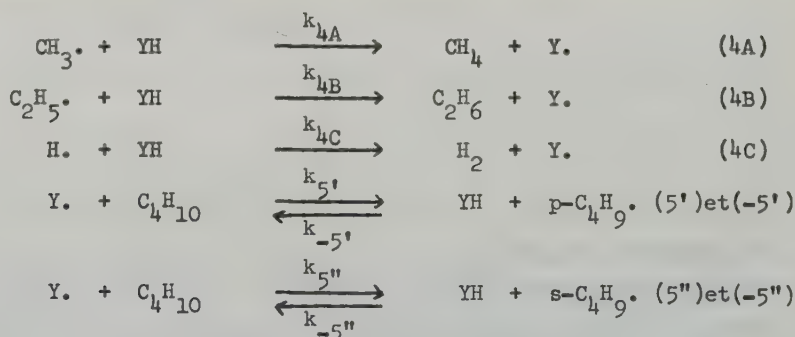
Dans le cas du butane et, d'une façon générale, dans celui des hydrocarbures dont la décomposition implique plusieurs équations stoechiométriques primaires principales, ce mécanisme ne doit être considéré que comme *schématique*. En effet, la chaîne cinétique comporte alors plusieurs sortes de radicaux β . ($\beta_1, \beta_2, \dots$) et plusieurs formes isomères de radical μ . .

Dans la première partie, nous avons présenté un mécanisme de pyrolyse homogène du butane pur, impliquant les processus de *propagation* suivants :





En présence de YH (substance à hydrogène mobile), il s'y ajoute les réactions élémentaires faisant intervenir YH et le radical Y., supposé thermiquement stable.



Ces nouveaux processus élémentaires conduisent aux mêmes équations stoechiométriques primaires principales que dans la pyrolyse du butane pur. La vitesse globale de la réaction (c'est-à-dire la vitesse de décomposition du butane) s'écrit par conséquent :

$$(V_o)_{YH} = (A^V_o)_{YH} + (B^V_o)_{YH} + (C^V_o)_{YH}$$

avec :

$$(A^V_o)_{YH} = k_{3A} (CH_3 \cdot) (C_4H_{10})_o + k_{4A} (CH_3 \cdot) (YH)_o = (V_o^{CH_4})_{YH}$$

$$(V_o)_{YH} = k_{3B} (C_2H_5\cdot) (C_4H_{10})_o + k_{4B} (C_2H_5\cdot) (YH)_o = (V_o^{C_2H_6})_{YH}$$

$$(V_o)_{YH} = k_{3C} (H\cdot) (C_4H_{10})_o + k_{4C} (H\cdot) (YH)_o = (V_o^H)_{YH}$$

L'accélération ou l'inhibition globale, par YH, de la pyrolyse du butane pourra toujours être déduite de l'influence de YH sur les vitesses de formation du méthane, de l'éthane et de l'hydrogène ; ce qui revient à considérer séparément l'influence de YH sur chacun des "maillons" de la chaîne de décomposition.

En écrivant l'état quasi-stationnaire des radicaux et en supposant les chaînes longues (même en présence de YH), à partir des processus de propagation proposés précédemment, on peut écrire les relations suivantes :

$$\frac{(V_o)_{YH}}{A_o} = \frac{(s-C_4H_9\cdot)_{YH}}{(s-C_4H_9\cdot)} = \left[1 + \frac{k_{4A} (YH)_o}{k_{3A} (C_4H_{10})_o} \right] \frac{(CH_3\cdot)_{YH}}{(CH_3\cdot)}$$

$$\frac{(V_o)_{YH}}{B_o} = \frac{(p-C_4H_9\cdot)_{YH} - \frac{k_6}{k_{2p}} (C_2H_5\cdot)_{YH}}{(p-C_4H_9\cdot) - \frac{k_6}{k_{2p}} (C_2H_5\cdot)} = \left[1 + \frac{k_{4B} (YH)_o}{k_{3B} (C_4H_{10})_o} \right] \frac{(C_2H_5\cdot)_{YH}}{(C_2H_5\cdot)}$$

$$\frac{(V_o)_{YH}}{C_o} = \frac{(C_2H_5\cdot)_{YH}}{(C_2H_5\cdot)} = \left[1 + \frac{k_{4C} (YH)_o}{k_{3C} (C_4H_{10})_o} \right] \frac{(H\cdot)_{YH}}{(H\cdot)}$$

Ces relations sont parfaitement analogues à celles mises en évidence dans la pyrolyse, en présence de YH, d'un hydrocarbure à une seule chaîne principale de décomposition si on remarque que :

- dans la stoechiométrie (A), le radical libre $CH_3\cdot$ est de type β ., le radical libre $s-C_4H_9\cdot$ de type μ ..

- dans la stoechiométrie (B), le radical libre $p-C_4H_9\cdot$ est de type μ ., le radical libre $C_2H_5\cdot$ de type β .

- dans la stoechiométrie (C), l'atome libre H. a un comportement de type β ., alors que le radical $C_2H_5\cdot$ se comporte ici comme un radical μ .

Il est, dès lors, possible, en suivant pas à pas le raisonnement développé dans le cas de la pyrolyse d'un hydrocarbure à une seule chaîne de décomposition, de définir l'influence de YH sur *chacun* des maillons de la chaîne de pyrolyse du butane.

Dans le cas plus général où on s'intéresse à *tous* les maillons de la chaîne et où, de plus, on cherche à établir l'influence sélective de YH sur la distribution des produits de la décomposition, il convient de remarquer que les concentrations stationnaires des radicaux porteurs de chaînes sont liées et qu'en conséquence tous les rapports du type $\frac{(R.)_{YH}}{(R.)}$ s'expriment en fonction de l'un d'eux.

Ainsi, dans l'exemple de la pyrolyse du butane, en faisant l'hypothèse d'un état quasi-stationnaire des radicaux libres et en supposant les chaînes longues*, on peut écrire** *indépendamment de toute hypothèse sur l'initiation ou la terminaison des chaînes* (cf. annexe IV) :

$$\frac{(A_{OYH})}{A_O} = \frac{1 + \frac{k_{-5'}}{k_{2p}} (YH)_O}{1 + \frac{k_{-5''}}{k_{2s}} (YH)_O} \left[1 + \frac{k_{4B} (YH)}{k_{3B} (C_4H_{10})_O + k_6} \right] \frac{(C_2H_5\cdot)_{YH}}{(C_2H_5\cdot)}$$

* Hypothèse justifiée dans la pyrolyse du butane pur et admise dans la décomposition du butane en présence de YH.

** Les autres relations sont moins exploitables.

$$\frac{(V_o)_{YH}}{B_o} = \left[1 + \frac{k_{4B} (YH)_o}{k_{3B} (C_4H_{10})_o} \right] \frac{(C_2H_5\cdot)_{YH}}{(C_2H_5\cdot)}$$

$$\frac{(V_o)_{YH}}{C_o} = \frac{(C_2H_5\cdot)_{YH}}{(C_2H_5\cdot)}$$

et c'est dire que le comportement des réactions (A) et (B) se déduit simplement de celui de la réaction (C) grâce à ces relations où interviennent de nouveaux termes accélérateurs et inhibiteurs.

En résumé, le mécanisme proposé pour rendre compte de l'*accélération* ou de l'*inhibition* par une substance YH de la pyrolyse d'alcane à une seule équation stoechiométrique primaire principale peut s'appliquer à la pyrolyse du butane et d'une façon générale à la décomposition d'hydrocarbures impliquant plusieurs équations stoechiométriques primaires principales.

L'étude de ce mécanisme, telle qu'elle a été faite au paragraphe précédent, demeure valable pour définir l'influence de YH sur un "maillon" quelconque de la chaîne de décomposition.

L'influence de YH sur les autres "maillons" se déduit de cette étude grâce à des relations impliquant les constantes de vitesse de processus de propagation des chaînes.

11 - APPLICATION DU MECANISME : PYROLYSE DU BUTANE EN PRESENCE DE H_2S

Les conséquences cinétiques du mécanisme théorique développé dans le chapitre précédent ont été vérifiées pour des hydrocarbures à une seule stoechiométrie primaire principale de décomposition (néopentane et éthane) en présence de diverses substances YH (composés minéraux ou organiques) ⁽⁶⁾ ⁽⁸⁰⁾ ⁽⁸¹⁾ ⁽⁸⁷⁾.

Il convient d'étudier si la généralisation de ce mécanisme au cas de la pyrolyse d'alcanes à plusieurs stoechiométries de décomposition permet de rendre compte des résultats expérimentaux de la pyrolyse du butane en présence de composés à hydrogène mobile.

Pour obtenir une analyse simple et précise du système, nous avons étudié l'influence de H_2S^* sur la pyrolyse du butane. En effet, la décomposition thermique de H_2S pur ne peut conduire à la formation d'hydrocarbures ce qui permet d'obtenir directement à partir des dosages chromatographiques, les vitesses de formation des produits primaires principaux de la pyrolyse du butane, sans tenir compte de la décomposition propre de la substance YH (toujours difficile à évaluer).

*

L'énergie de dissociation de la liaison H-SH est de 90 ± 2 kcal/mole ⁽⁴⁹⁾.

Les résultats expérimentaux de cette étude seront comparés aux conclusions que laisse prévoir le schéma cinétique qu'elles illustrent.

A - ETUDE EXPERIMENTALE.

La décomposition thermique du butane en présence d' H_2S a été étudiée à $494^\circ C$ dans un réacteur en "PYREX" vide de tout garnissage ($s/v = 0,8 \text{ cm}^{-1}$) et non traité.

La pression initiale de butane est maintenue constante et égale à 25 mm Hg.

Le rapport des concentrations initiales $\frac{(H_2S)_0}{(C_4H_{10})_0}$ demeure compris entre 0 et 1, de façon à négliger l'effet de gaz inerte dû à la présence de H_2S^* .

D'un point de vue expérimental, le dosage chromatographique de CH_4 , C_3H_6 , C_2H_4 , C_2H_6 et H_2 demeure caractéristique de la formation des *produits primaires principaux* de la pyrolyse du butane, puisque la décomposition propre de H_2S ne donne naissance à aucun composé hydrocarboné.

La figure 12 représente, en fonction du temps, la formation de ces produits pour un mélange de composition $x = \frac{(H_2S)_0}{(C_4H_{10})_0} = 0,2$.

Rappelons (cf. 1ère partie) que dans la pyrolyse de 25 mm Hg de butane, en présence d'une quantité égale de gaz inerte, la vitesse initiale de formation de l'hydrogène augmente d'environ 15 %, celle de formation de l'éthane diminue d'environ 8 %. Ces effets sont négligeables dans la pyrolyse du butane en présence d'additifs car ils sont de l'ordre de grandeur des incertitudes qu'implique la méthode expérimentale (dosages et définitions des vitesses initiales dans deux systèmes pyrolytiques différents).

Elle met clairement en évidence un effet accélérateur notable de H_2S sur la formation du méthane, de l'éthane, de l'éthylène et du propylène et un effet inhibiteur sur la formation de l'hydrogène.

De plus, la figure 12 montre qu'en présence de H_2S :

- la vitesse initiale de formation du méthane demeure pratiquement égale à celle d'apparition du propylène ;
- la vitesse initiale de formation de l'éthylène tend à devenir égale à celle d'apparition de l'éthane (alors que dans la pyrolyse du butane, on avait $v_o^{C_2H_6} < v_o^{C_2H_4}$) ;
- la vitesse initiale de formation de l'hydrogène devient très faible.

Ces résultats obtenus pour un mélange particulier ($x = 0,2$), demeurent valables lorsque le rapport $x = \frac{(H_2S)_o}{(C_4H_{10})_o}$ varie de 0,02 à 1.

En considérant que les vitesses initiales de décomposition du butane suivant les stoechiométries (A), (B) et (C) sont caractérisées respectivement par :

$$(v_o^{CH_4})_{H_2S} = (v_o^A)_{H_2S}$$

$$(v_o^{C_2H_6})_{H_2S} = (v_o^B)_{H_2S}$$

$$(v_o^{H_2})_{H_2S} = (v_o^C)_{H_2S}$$

on remarque que H_2S inhibe la réaction (C) et, au contraire, accélère les réactions (A) et (B), la réaction (A) étant plus fortement accélérée que la réaction (B), du moins tant que x demeure inférieur à 0,7 environ (fig. 13).

Il en résulte que H_2S modifie les importances relatives de ces trois stoechiométries (A), (B) et (C) ; mais pour x compris entre 0,02 et 1, cette nouvelle répartition des stoechiométries de décomposition

du butane en présence de H_2S varie peu avec le pourcentage de H_2S dans le mélange (cf. tableau IX).

Tableau IX

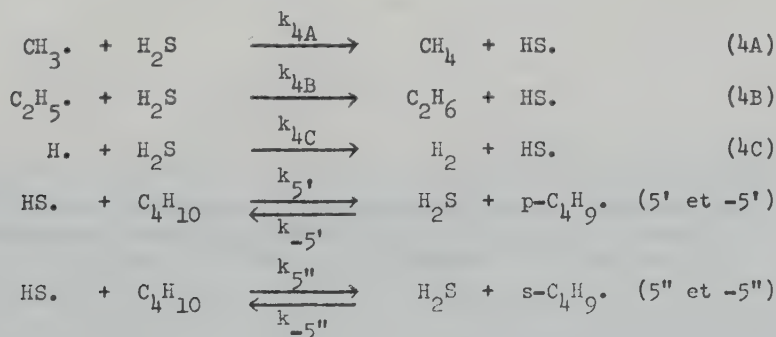
Importances relatives des stoechiométries de pyrolyse du butane

$$P_0 = 25 \text{ mm Hg} \quad - \quad T = 494^\circ\text{C}$$

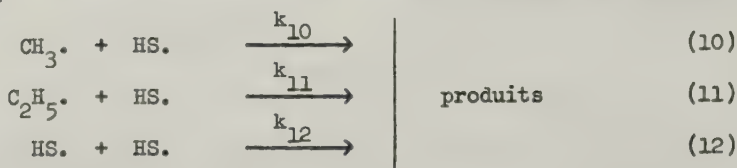
Stoechiométrie	$(H_2S)_0 = 0$	$0,02 < \frac{(H_2S)_0}{(C_4H_{10})_0} < 1$
(A) $C_4H_{10} = CH_4 + C_3H_6$	71,5 %	$\approx 81 \%$
(B) $C_4H_{10} = C_2H_6 + C_2H_4$	20,5 %	$\approx 19 \%$
(C) $C_4H_{10} = H_2 + 2 C_2H_4$	8 %	ϵ

B - INTERPRETATION.

A l'instant initial, la présence de H_2S introduit d'après le mécanisme proposé, de nouveaux processus de *propagation* :



et de nouveaux processus de *terminaison* faisant intervenir les radicaux libres HS. :



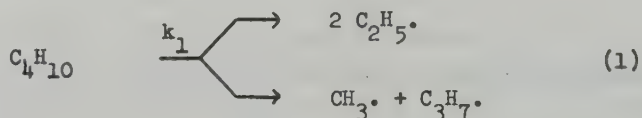
Ces nouveaux processus permettent d'interpréter, qualitativement tout au moins, l'influence cinétique complexe de H_2S sur la pyrolyse du butane.

1 - Influence inhibitrice de H_2S sur la réaction (C) :

En tenant compte des processus de propagation des chaînes dans la pyrolyse du butane en présence et en l'absence de H_2S , nous avons montré*, à partir du mécanisme proposé, que :

$$\frac{(\text{C}^{\text{Vo}})_{\text{H}_2\text{S}}}{\text{C}^{\text{Vo}}} = \frac{(\text{C}_2\text{H}_5\cdot)_{\text{H}_2\text{S}}}{(\text{C}_2\text{H}_5\cdot)}$$

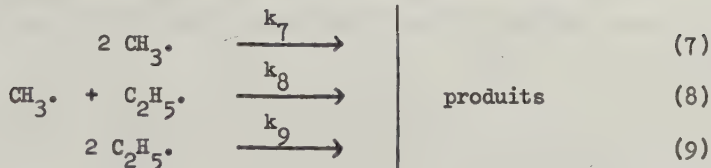
Or, dans la pyrolyse du butane pur, les chaînes sont initiées par les processus :



*

En supposant 1°) un état quasi-stationnaire des radicaux libres en présence et en l'absence de YH ; 2°) les chaînes longues - (cf. chapitre précédent).

et sont très vraisemblablement terminées par les processus :



Le fait que H_2S diminue la concentration quasi-stationnaire du radical libre $\text{C}_2\text{H}_5 \cdot$ est très vraisemblablement dû à l'apparition, en présence de H_2S , des nouveaux processus de terminaison des chaînes (10), (11) et (12). En effet H_2S modifie peu la vitesse d'initiation des chaînes* et donc leur vitesse globale de terminaison, par suite, l'apparition de nouveaux processus de rupture avec H_2S tend à diminuer la concentration d'au moins un des radicaux $\text{CH}_3 \cdot$ ou $\text{C}_2\text{H}_5 \cdot$ déjà impliqués dans la terminaison des chaînes en l'absence de H_2S .

L'expérience montre que H_2S diminue la concentration stationnaire des radicaux $\text{C}_2\text{H}_5 \cdot$ en particulier.

2 - Influence accélératrice de H_2S sur la réaction (B) :

D'après le mécanisme proposé :

$$\frac{(\text{B}^{\text{V}_0})_{\text{H}_2\text{S}}}{\text{B}^{\text{V}_0}} = \left[1 + \frac{k_{4\text{B}} (\text{H}_2\text{S})_0}{k_{3\text{B}} (\text{C}_4\text{H}_{10})_0} \right] \frac{(\text{C}_2\text{H}_5 \cdot)_{\text{H}_2\text{S}}}{(\text{C}_2\text{H}_5 \cdot)}$$

c'est-à-dire :

$$\frac{(\text{B}^{\text{V}_0})_{\text{H}_2\text{S}}}{\text{B}^{\text{V}_0}} = \left[1 + \frac{k_{4\text{B}} (\text{H}_2\text{S})_0}{k_{3\text{B}} (\text{C}_4\text{H}_{10})_0} \right] \frac{(\text{C}^{\text{V}_0})_{\text{H}_2\text{S}}}{\text{C}^{\text{V}_0}}$$

* L'énergie de dissociation de la liaison H-SH est d'environ 90 kcal/mole (49), alors que l'énergie de dissociation d'une liaison C-C dans la molécule de butane est d'environ 86 kcal/mole.

H₂S accélère la réaction (B) tout en inhibant la réaction (C). Ces influences opposées ne sont pas incompatibles avec le mécanisme proposé, car il suffit que :

$$1 + \frac{k_{4B} (H_2S)_o}{k_{3B} (C_4H_{10})_o} > \frac{C_o^V}{(C_o^V)_{H_2S}}$$

3 - Influence accélératrice de H₂S sur la réaction (A) :

Comme dans le cas précédent, le comportement de la réaction (A) en présence de H₂S se déduit de celui de la réaction (C) grâce à la relation :

$$\frac{(A_o^V)_{H_2S}}{A_o^V} = \frac{1 + \frac{k_{-5'}}{k_{2p}} (H_2S)_o}{1 + \frac{k_{-5''}}{k_{2s}} (H_2S)_o} \left[1 + \frac{k_{4B} (H_2S)_o}{k_{3B} (C_4H_{10})_o + k_6} \right] \frac{(C_o^V)_{H_2S}}{C_o^V}$$

Là, encore, le fait de constater une accélération de la réaction (A) et une inhibition de la réaction (C) n'est pas incompatible avec le mécanisme proposé si :

$$\frac{1 + \frac{k_{-5'}}{k_{2p}} (H_2S)_o}{1 + \frac{k_{-5''}}{k_{2s}} (H_2S)_o} \left[1 + \frac{k_{4B} (H_2S)_o}{k_{3B} (C_4H_{10})_o + k_6} \right] > \frac{C_o^V}{(C_o^V)_{H_2S}}$$

C - DISCUSSION.

Nous venons de voir que l'hydrogène sulfuré a une influence complexe sur la pyrolyse du butane à 494°C, dans un réacteur vide en PYREX.

En effet, H_2S *inhibe* la réaction :



et, au contraire, *accélère* les réactions :



Le mécanisme, proposé dans ce chapitre, qui considère H_2S comme une substance à hydrogène mobile susceptible de réagir avec les radicaux porteurs de chaînes et conduisant à un radical $HS\cdot$, supposé thermiquement stable, rend compte qualitativement de cette influence sélective.

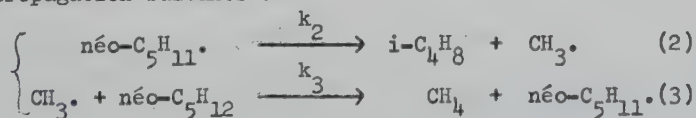
Comme on l'a vu précédemment, le schéma réactionnel proposé ici est une extension d'un mécanisme général d'accélération ou d'inhibition par des substances YH de la pyrolyse d'alcanes à une seule équation stoechiométrique primaire principale. Ce mécanisme ayant été vérifié expérimentalement dans le cas de la pyrolyse du néopentane ⁽⁸¹⁾ et de l'éthane ⁽¹⁶⁾ ⁽⁸⁰⁾ en présence de H_2S , les observations faites ici sont à rapprocher de ces travaux.

1 - Comparaison avec les résultats obtenus dans la pyrolyse du néopentane ⁽⁸¹⁾.

Le néopentane, vers $500^\circ C$, se décompose thermiquement suivant la stoechiométrie :



Cette pyrolyse est radicalaire en chaînes et implique les processus de propagation suivants :

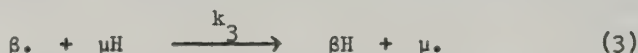


où, d'après la nomenclature de GOLDFINGER, LETORT et NICLAUSE (7) le radical libre néo-C₅H₁₁. est un radical μ ., le radical libre CH₃. un radical β .

Pour des pressions de l'ordre de 50 à 100 mm Hg, lors de la pyrolyse du néopentane pur (81), les radicaux CH₃. (β .) sont en concentration stationnaire beaucoup plus importante que les radicaux néo-C₅H₁₁. (μ .), c'est-à-dire que :

$$k_3 (\text{néo-C}_5\text{H}_{12})_0 \ll k_2$$

Dans ces conditions, le processus qui impose la vitesse de propagation est du type :

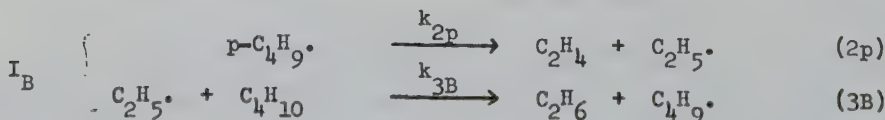
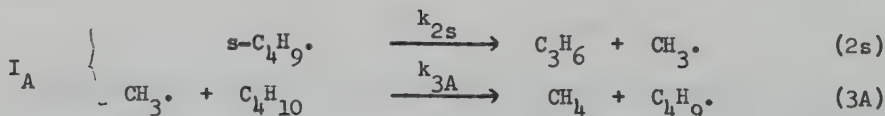


et pour que H₂S accélère la pyrolyse du néopentane comme cela a été observé par BARONNET (81) dans un réacteur en PYREX vide, il faut que le radical HS. (γ .) soit plus réactif que le radical CH₃. (β .) vis-à-vis du néopentane (cf. 2ème partie, 1er chapitre).

Dans les mêmes conditions expérimentales, l'hydrogène sulfuré accélère les réactions (A) et (B) de pyrolyse du butane :

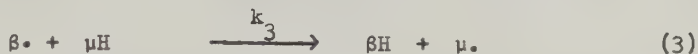


Les "maillons" de la chaîne qui rendent compte de ces réactions sont :



Les radicaux $\text{CH}_3\cdot$ et $\text{C}_2\text{H}_5\cdot$ ont un comportement de type β ., alors que les radicaux $\text{C}_4\text{H}_9\cdot$ sont des radicaux μ .

Comme, dans la pyrolyse du butane pur (cf. 1ère partie), il a été montré que les concentrations stationnaires des radicaux $\text{CH}_3\cdot$ et $\text{C}_2\text{H}_5\cdot$ (β .) sont plus importants que la concentration des radicaux $\text{C}_4\text{H}_9\cdot$ (μ .), les processus qui imposent les vitesses des réactions (A) et (B) sont du type (3) :



Dès lors, il est normal, comme dans le cas du néopentane, que H_2S accélère la pyrolyse du butane, à condition que le radical $\text{HS}\cdot(\text{Y})$ soit plus réactif que les radicaux $\text{CH}_3\cdot$ et $\text{C}_2\text{H}_5\cdot$ vis-à-vis du butane.

Remarque - D'après les relations données précédemment :

$$\frac{(V_o)_{\text{H}_2\text{S}}}{A_o} = \frac{1 + \frac{k_{-5'}}{k_{2p}} (\text{H}_2\text{S})_o}{1 + \frac{k_{-5''}}{k_{2s}} (\text{H}_2\text{S})_o} \left[1 + \frac{k_{4B} (\text{H}_2\text{S})_o}{k_{3B} (\text{C}_4\text{H}_{10})_o + k_6} \right] \frac{(V_o)_{\text{H}_2\text{S}}}{C_o}$$

$$\frac{(V_o)_{\text{H}_2\text{S}}}{B_o} = \left[1 + \frac{k_{4B} (\text{H}_2\text{S})_o}{k_{3B} (\text{C}_4\text{H}_{10})_o} \right] \frac{(V_o)_{\text{H}_2\text{S}}}{C_o}$$

le fait que H_2S , à de faibles concentrations, ait une influence accélératrice plus importante sur la stoechiométrie (A) que sur la stoechiométrie (B) (cf. fig. 13) laisse supposer que :

$$\frac{k_{-5'}}{k_{-5''}} > \frac{k_{2p}}{k_{2s}}$$

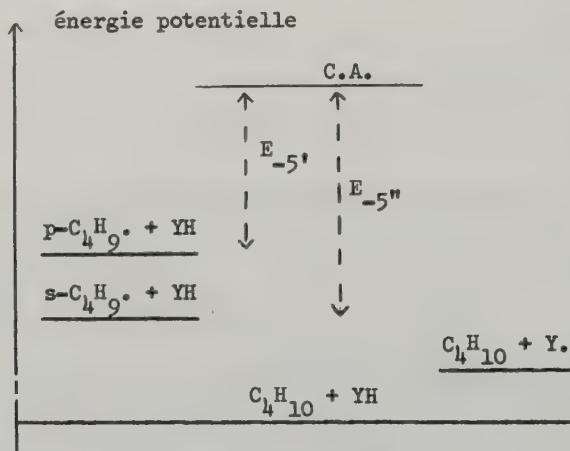
puisque le terme $\left[1 + \frac{k_{4B} (\text{H}_2\text{S})_o}{k_{3B} (\text{C}_4\text{H}_{10})_o + k_6} \right]$ est un peu inférieur au

$$\text{terme } \left[1 + \frac{k_{4B} (\text{H}_2\text{S})_o}{k_{3B} (\text{C}_4\text{H}_{10})_o} \right] \cdot$$

Cette supposition n'est pas incompatible avec les données de la littérature.

En effet, les intermédiaires réactifs susceptibles de se former, d'après la théorie du complexe activé, dans les processus (-5') et (-5'') sont certainement voisins du point de vue structure puisque ces deux réactions élémentaires conduisent aux mêmes produits.

Dans ce cas (cf. diagramme ci-dessous) la différence entre les énergies d'activations des processus (-5') et (-5'') est égale à la différence d'énergie potentielle des systèmes réactifs ($p\text{-C}_4\text{H}_9\cdot + \text{YH}$) d'une part et ($s\text{-C}_4\text{H}_9\cdot + \text{YH}$) d'autre part.



Cette différence qui représente la différence des énergies des liaisons carbone-hydrogène primaire et carbone-hydrogène secondaire est voisine de 4 kcal/mole.

Dans ces conditions $\frac{k_{-5'}}{k_{-5''}} \approx e^{4000/RT}$ et puisque, par ailleurs $(^{56}), \frac{k_{2p}}{k_{2s}} \approx e^{-1500/RT}$ l'inégalité $\frac{k_{-5'}}{k_{-5''}} > \frac{k_{2p}}{k_{2s}}$ serait vérifiée.

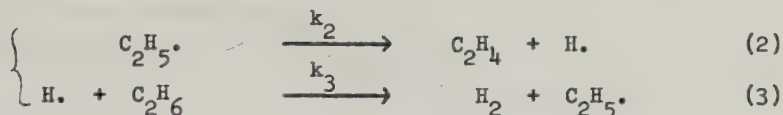
2 - Comparaison avec les résultats obtenus dans la pyrolyse de l'éthane (⁶).

L'éthane, vers 500°C, se décompose thermiquement suivant

la stoechiométrie :



La pyrolyse est radicalaire en chaînes et implique les processus de propagation suivants :

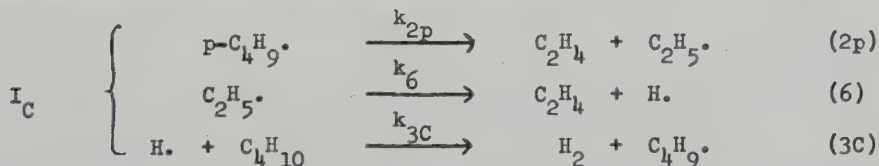


où le radical libre $\text{C}_2\text{H}_5\cdot$ est un radical μ . et l'atome libre $\text{H}\cdot$ un radical β .

Contrairement au cas du néopentane, le processus qui règle la vitesse de propagation des chaînes est celui de décomposition du radical $\text{C}_2\text{H}_5\cdot$ (μ .) [$k_2 \ll k_3 (\text{C}_2\text{H}_6)_0$]. Dans ces conditions, une substance YH a une influence *purement inhibitrice* sur la pyrolyse de l'éthane, en l'absence d'initiations nouvelles (cf. 2ème partie, 1er chapitre).

En accord avec cette interprétation, SCACCHI ⁽⁸⁰⁾ a observé une *inhibition de la pyrolyse de l'éthane par H_2S* .

De même, l'inhibition par H_2S de la réaction (C) de pyrolyse du butane est compatible avec ces résultats, puisque, dans les processus élémentaires qui rendent compte de la réaction (C) :



le radical libre $\text{C}_2\text{H}_5\cdot$ a un comportement de type μ . et comme cela a été vu (cf. 1ère partie) :

$$k_6 \ll k_{3C} (\text{C}_4\text{H}_{10})_0$$

dans le domaine expérimental étudié ici.

D - CONCLUSION.

L'ensemble de ces résultats montre que l'influence complexe de l'hydrogène sulfuré sur la pyrolyse du butane [accélération des réactions (A) et (B), inhibition de la réaction (C)] peut s'expliquer à l'aide d'un mécanisme de type (uH, YH), tout comme l'effet accélérateur de H_2S sur la pyrolyse du néopentane (⁸¹) et l'effet inhibiteur de H_2S sur la pyrolyse de l'éthane (⁶) (⁸⁰).

I I I - INFLUENCE DES PRODUITS PRINCIPAUX OLEFINIQUES SUR LA PYROLYSE DU BUTANE

A - POSITION DU PROBLEME.

Pour rechercher les produits responsables de l'auto-inhibition observée (fig. 1, 3, 4 et 5) dans la pyrolyse du butane, nous avons étudié l'influence du *propylène* et de l'*éthylène* sur cette réaction, sachant que les *éthyléniques* sont fréquemment des *inhibiteurs* de la pyrolyse des alcanes.

Mais, d'un point de vue pratique, la copyrolyse d'un mélange d'hydrocarbures conduit inévitablement à un schéma réactionnel complexe, où il est difficile de faire la part des phénomènes qui résultent spécifiquement de la réaction thermique des produits purs de celle des phénomènes imputables au mélange.

Néanmoins, si, dans le mélange*, la stabilité thermique de l'oléfine demeure suffisamment grande par rapport à celle du butane, nous pouvons *dissocier* les réactions thermiques de chacun des hydrocarbures et, pour étudier les perturbations dues à la présence de l'oléfine sur la réaction thermique du butane, doser systématiquement les produits

* Le propylène et l'éthylène ont une stabilité thermique bien supérieure à celle du butane, mais dans la copyrolyse d'un mélange, l'alcane tend à accélérer la décomposition de l'oléfine et, dans le cas du propylène tout au moins, l'oléfine tend à inhiber la pyrolyse du butane ⁽⁷⁰⁾
(71) (82).

primaires principaux de la décomposition du butane pur (cf. 1ère partie) en corrigeant, éventuellement, ces résultats pour tenir compte de la décomposition propre de l'oléfine, lorsque les deux hydrocarbures conduisent à des produits communs.

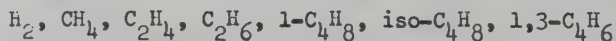
De la sorte, nous étudierons, dans ce qui suit, la pyrolyse du butane en présence de *propylène*, puis d'*éthylène*. Nous présenterons, dans chaque cas, une étude élémentaire de la pyrolyse de l'oléfine pure et les résultats analytiques bruts obtenus dans la pyrolyse de mélanges oléfine et butane. Les corrections à apporter aux dosages des produits de décomposition des mélanges seront évaluées pour qu'il en soit, éventuellement, tenu compte dans l'interprétation des résultats.

B - INFLUENCE INHIBITRICE DU PROPYLENE SUR LA PYROLYSE DU BUTANE.

1 - Résultats expérimentaux.

a - Pyrolyse du propylène pur.

Nous ne reprendrons pas ici les travaux des principaux auteurs ⁽⁸³⁾ ⁽⁸⁴⁾ ⁽⁸⁵⁾ qui ont étudié la pyrolyse du propylène pur pour en discuter les processus élémentaires. La pyrolyse des éthyléniques est difficile à analyser et elle est encore mal connue. Nous retiendrons seulement que, vers 500°C, la pyrolyse du propylène conduit à la formation de :



en quantités notables, et que la décomposition relève vraisemblablement d'un mécanisme en chaînes faisant intervenir les radicaux :



L'étude expérimentale faite ici est élémentaire. Il s'agit essentiellement de mettre en évidence, dans la pyrolyse du propylène, les hydrocarbures légers déjà trouvés dans les produits de la décomposition thermique du butane pur pour tenir éventuellement compte de leur formation propre dans la pyrolyse de mélanges butane et propylène.

Vers 500°C, à une pression initiale de 25 mm Hg, nous avons dosé, par chromatographie en phase gazeuse, les produits de décomposition du propylène cités plus haut (fig. 14).

L'analyse à des temps variant entre 30 minutes et 2 heures, mais à faible avancement, a permis de définir les importances relatives de ces produits par rapport à leur ensemble (Tableau X).

Tableau X

Produits	H ₂	CH ₄	C ₂ H ₄	C ₂ H ₆	C ₄ H ₈ + 1,3-C ₄ H ₆
%	8	32	45	3	12

Le bilan en carbone et hydrogène se traduit par un rapport H/C voisin de 2,2, ce qui semble indiquer que ces produits sont les plus importants de la décomposition thermique du propylène à cette température.

Remarque 1 - La vitesse initiale de pyrolyse du propylène pur est bien inférieure à celle des hydrocarbures saturés pris dans les mêmes conditions expérimentales. Ainsi, le rapport des vitesses de formation du méthane dans la pyrolyse du propylène et dans celle du butane est d'environ 1/100. Cet ordre de grandeur demeure valable quand on compare les autres produits de décomposition communs à ces deux hydrocarbures.

Remarque 2 - La vitesse globale de pyrolyse du propylène augmente quand on ajoute un hydrocarbure saturé. Ainsi, en présence d'une quantité égale de butane, la vitesse est multipliée par un facteur 2 environ.

b - Pyrolyse du butane en présence de propylène.

A 494°C, nous avons pyrolysé, dans un réacteur de PYREX vide ($s/v = 0,8 \text{ cm}^{-1}$), des mélanges de butane et de propylène dont la composition (rapport $x = \frac{(C_3H_6)_0}{(C_4H_{10})_0}$) variait de 0,01 à 1 de façon à négliger, comme dans le cas de la pyrolyse du butane en présence d'hydrogène sulfuré, l'effet de gaz inerte du propylène devant les incertitudes de la méthode expérimentale.

La pression initiale partielle du butane est demeurée constante ($P_{C_4H_{10}}^0 = 25 \text{ mm Hg}$) au cours de ces manipulations.

Nous avons dosé, par chromatographie en phase gazeuse : H_2 , CH_4 , C_2H_4 , C_2H_6 et le groupe " $C_4H_8 + 1,3-C_4H_6$ ".

L'hydrogène, le méthane, l'éthylène et l'éthane sont des produits primaires de la décomposition thermique du butane pur (cf. 1ère partie).

En négligeant, dans un premier temps, les corrections éventuelles dues à l'apparition des produits de *décomposition propre* du propylène, nous mettons, qualitativement, en évidence une *forte inhibition* par le propylène de la formation de *tous* les produits de pyrolyse du butane (cf. fig. 15, 16 et 17 et tableau XI).

Tableau XI

Vitesses initiales* de formation des produits de décomposition du butane dans la pyrolyse d'un mélange de butane et de propylène

$$P_{O}^{C_4H_{10}} = 25 \text{ mm Hg} \quad T = 494^{\circ}\text{C}$$

$x = \frac{(C_3H_6)_O}{(C_4H_{10})_O}$	$\frac{CH_4}{V_O}$	$\frac{C_2H_4}{V_O}$	$\frac{C_2F_6}{V_O}$	$\frac{H_2}{V_O}$
0	52	24	15	6
0,01	36	16,8	9,7	3,8
0,02	26	12,4	6,5	2,7
0,03	20,7	10	5,6	2
0,05	14,5	7,3	4,5	1,4
0,075	10	5,1	2,6	1,2
0,1	9,2	4,6	2,6	1
0,25	4,1	2,1	1,3	0,5
1	2,4	1,6	0,6	0,3

* Les vitesses initiales sont exprimées en 10^{-3} mm Hg/mm (volume du réacteur voisin de 250 cm³).

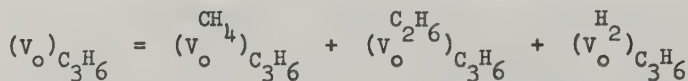
Le tableau XII montre que 1 % de propylène permet de ramener la vitesse initiale de décomposition du butane à environ 3 % de sa valeur dans la pyrolyse du produit pur.

Tableau XII

Vitesses initiales* de pyrolyse du butane en présence de propylène

$x = \frac{(C_3H_6)_0}{(C_4H_{10})_0}$	0	0,01	0,02	0,03	0,05	0,075	0,1	0,25	1
$(v_0)_{C_3H_6}$	100	68	48	38	30	21	19	9	3

* Les vitesses initiales sont exprimées en unités arbitraires.



De plus, la présence de propylène modifie peu* les importances relatives des stoechiométries (A), (B) et (C) de pyrolyse du butane (fig. 18).

Ces résultats sont déduits *directement* du dosage chromatographique des produits de pyrolyse de mélanges butane et propylène. Ils ne sont pas *en toute rigueur*, caractéristiques de la décomposition propre du butane puisque l'hydrogène, le méthane, l'éthane et l'éthylène sont également des produits de la réaction thermique du propylène.

Pour corriger éventuellement ces résultats bruts nous remarquerons que les butènes étant des produits mineurs de la pyrolyse du

* L'action inhibitrice du propylène paraît toutefois un peu plus forte sur la réaction (C) que sur les réactions (A) et (B) (cf. fig. 18). Rappelons qu'en présence ou en l'absence de propylène, les vitesses initiales des réactions (A), (B) et (C) sont caractérisées par les vitesses initiales de formation du méthane, de l'éthane et de l'hydrogène respectivement.

butane pur à l'instant initial, les *butènes* et le *butadiène** sont essentiellement, dans la pyrolyse du mélange, des produits de la *décomposition propre du propylène*. Dans ces conditions, en admettant que la *répartition* des produits de pyrolyse du propylène n'est pas affectée par la présence du butane, nous pouvons, à partir du dosage des butènes et du butadiène, définir, pour chacun des produits de la réaction thermique du mélange, la part qui est due à la décomposition propre du propylène.

En fait, il faut des valeurs de x voisines de 1 pour pouvoir apprécier la vitesse initiale de formation des butènes et du butadiène et apporter une correction significative au dosage brut des hydrocarbures (cf. tableau XIII).

Ainsi, les vitesses initiales déduites du dosage brut des produits de pyrolyse du mélange représentent une faible majoration des vitesses initiales de décomposition du butane en présence de propylène. Cette correction ne modifierait donc pas les conclusions précédentes et le propylène apparaît bien comme un *inhibiteur puissant mais peu sélectif* de la pyrolyse du butane.

Tableau XIII

Correction* due à la décomposition propre du propylène

$$\frac{C_4H_{10}}{P_O} = 25 \text{ mm Hg.} \quad T = 494^\circ C$$

$x = \frac{(C_3H_6)_0}{(C_4H_{10})_0}$	$\frac{CH_4}{V_O}$	$\frac{CH_4}{\Delta V_O}$	$\frac{C_2H_4}{V_O}$	$\frac{C_2H_4}{\Delta V_O}$	$\frac{C_2H_6}{V_O}$	$\frac{C_2H_6}{\Delta V_O}$	$\frac{H_2}{V_O}$	$\frac{H_2}{\Delta V_O}$	$\frac{C_4H_8-1,3-C_4H_6}{V_O}$
0,25	4,1	-0,25	2,1	-0,37	1,3	-0,02	0,5	-0,06	0,1
1	2,4	-1	1,6	-1,5	0,6	-0,1	0,3	-0,2	0,4

* Les vitesses initiales sont exprimées en 10^{-3} mm Hg/mn (volume du réacteur voisin de 250 cm³).

* Les butènes et le butadiène ne sont pas séparés sur la colonne chromatographique utilisée ici (cf. annexe I).

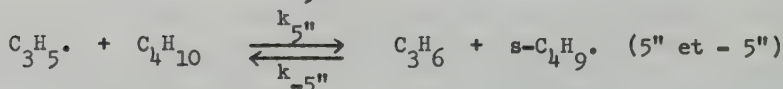
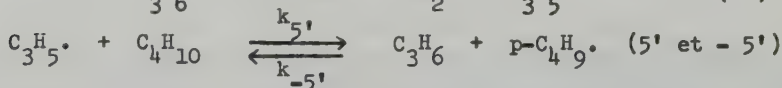
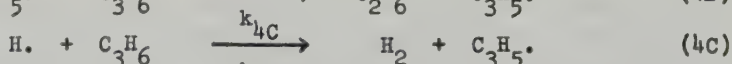
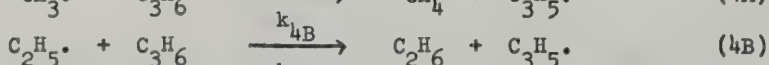
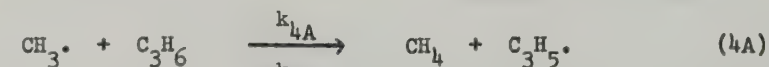
Remarque - La correction due à la décomposition propre du propylène est toujours faible en valeur absolue (cf. tableau XIII) ; néanmoins elle est importante en valeur relative pour des teneurs en propylène voisines de 1 car, alors, la vitesse de décomposition du butane est faible.

L'inhibition (caractérisée par le rapport $\frac{(v_o)_{C_3H_6}}{v_o}$ - cf. fig. 18) est donc, à ces teneurs en propylène, notablement plus importante que celle déduite des résultats bruts.

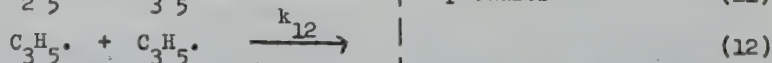
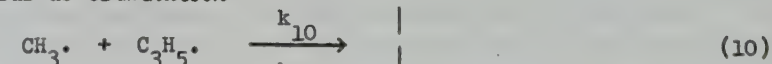
2 - Interprétation et discussion.

Il est possible d'interpréter l'inhibition par le propylène de la pyrolyse du butane, en considérant C_3H_6 comme une substance à hydrogène mobile YH.

Dans ce cas, aux réactions radicalaires notées dans la pyrolyse du corps pur (cf. 1ère partie) on doit adjoindre, à l'instant initial et en présence de propylène, les réactions de *propagation* suivantes :



et les processus de *terminaison* :



où le radical de type Y. est le radical libre allyle : $CH_2=CH-CH_2\cdot$.

Ce radical allyle est stabilisé par résonance. Sa réactivité est donc faible. Il tend à s'accumuler dans le milieu réactionnel et intervient de façon importante dans les processus de terminaison des chaînes.

L'apparition de *terminaisons nouvelles*, sans qu'il y ait de nouvelles initiations, conduit à une diminution des concentrations stationnaires des radicaux porteurs de chaînes, en particulier de celle du radical $C_2H_5\cdot$. Cette diminution rend compte du fait que comme H_2S , mais de façon plus marquée, le propylène *inhibe la réaction (C)* :



tout comme H_2S et le propylène inhibent la pyrolyse de l'éthane ($C_2H_6 = H_2 + C_2H_4$) ⁽⁶⁾.

Par ailleurs, comme le radical libre $C_3H_5\cdot$ (Y.) est certainement *moins réactif* que les radicaux libres $CH_3\cdot$ et $C_2H_5\cdot$ vis-à-vis du butane, le mécanisme (μH , YH) permet de comprendre (cf. 2ème partie, chapitre I, 1er cas limite) que le propylène *inhibe* aussi les réactions (A) et (B) :



tout comme le propylène inhibe la pyrolyse du néopentane ($\text{néo-}C_5H_{12} = CH_4 + i-C_4H_8$) ^{(81)*}.

*

Tandis que, rappelons-le, H_2S *accélère* les réactions (A) et (B) de décomposition du butane (cf. chapitre II) et la pyrolyse du néopentane ⁽⁸¹⁾, ce qui implique que le radical libre $HS\cdot$ soit *plus réactif* que les radicaux $CH_3\cdot$ et $C_2H_5\cdot$ vis-à-vis du butane et que le radical $CH_3\cdot$ vis-à-vis du néopentane.

Remarque - La présence de propylène fait certainement apparaître aussi des processus (réversibles) d'addition, sur l'oléfine, des radicaux libres présents ($C_2H_5\cdot$, $CH_3\cdot$ et $H\cdot$ principalement*) et des processus subséquents. De tels processus radicalaires peuvent également avoir une *légère* influence cinétique ; mais ils ne peuvent pas conduire à un effet inhibiteur important du propylène sur la pyrolyse du butane, car, vers $500^\circ C$, les radicaux libres formés dans ces processus sont instables et beaucoup plus réactifs (vis-à-vis du butane) que le radical libre allyle. Nous verrons, d'ailleurs (§ C) que l'éthylène, qui peut additionner un radical libre alkyle, mais qui ne peut pas conduire, par abstraction d'un atome H, à la formation d'un radical libre peu réactif n'a qu'une faible influence cinétique sur la pyrolyse du butane.

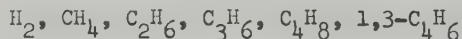
C - INFLUENCE DE L'ETHYLENE SUR LA PYROLYSE DU BUTANE.

1 - Résultats expérimentaux.

a - Pyrolyse de l'éthylène pur.

Le but de ces manipulations est le même que dans le cas du propylène.

A $494^\circ C$, la pyrolyse de 25 mm Hg d'éthylène conduit à l'analyse des produits suivants (cf. fig. 19) :



confirmant ainsi des résultats de la littérature (⁸⁶).

Dans les premiers temps de la réaction, les importances relatives de ces produits par rapport à l'ensemble sont données dans le tableau XIV.

*

Le processus d'addition du radical libre $C_4H_9\cdot$ peut, vraisemblablement, être négligé, car, d'une part ce radical est en très faible concentration et, d'autre part, un tel processus conduirait à un radical instable.

Tableau XIV

Produits	H ₂	CH ₄	C ₂ H ₆	C ₃ H ₆	C ₄ H ₈ + 1,3-C ₄ H ₆
%	4	5	20	35	36

Le bilan en carbone et hydrogène effectué sur ces produits conduit à une valeur H/C = 2,2.

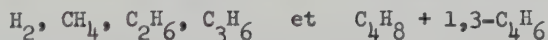
D'un point de vue cinétique, à 494°C, l'éthylène est plus stable que le propylène (cf. fig. 14).

b - Pyrolyse du butane en présence d'éthylène.

A 494°C, nous avons pyrolysé, dans un réacteur en PYREX vide (s/v ≈ 0,8 cm⁻¹) des mélanges de butane et d'éthylène, dont la composition $\left[x = \frac{(C_2H_4)_0}{(C_4H_{10})_0} \right]$ varie de 0,05 à 1.

La pression partielle de butane est demeurée constante et égale à 25 mm Hg au cours de ces manipulations.

Nous avons dosé par chromatographie en phase gazeuse :



L'hydrogène, le méthane, l'éthane et le propylène étant des produits primaires de la pyrolyse du butane pur, en négligeant la correction due à la décomposition propre et à l'effet de gaz inerte de l'éthylène, nous constatons (fig. 20, 21 et 22 et tableau XV) que l'éthylène a peu d'effet sur la formation de l'éthane et a un léger effet inhibiteur sur celles du méthane, du propylène et de l'hydrogène.

Tableau XV

Vitesses initiales* de formation des produits de décomposition du butane dans la pyrolyse d'un mélange de butane et d'éthylène

$$\frac{C_4H_{10}}{P_o} = 25 \text{ mm Hg} \quad T = 494^\circ C$$

$x = \frac{(C_2H_4)_o}{(C_4H_{10})_o}$	$\frac{CH_4}{V_o}$	$\frac{C_3H_6}{V_o}$	$\frac{C_2H_6}{V_o}$	$\frac{H_2}{V_o}$
0	52	52	15	6
0,05	60	60	17	6,5
0,1	57	50	13	5,5
0,2	48	48	13	4,5
0,53	48	49	16	5
1	29	35	15,5	3,5

* Les vitesses initiales sont exprimées en 10^{-3} mm Hg/mn (volume du réacteur voisin de 250 cm^3).

La correction due à la décomposition propre de l'éthylène ne modifie pas ces conclusions.

En effet, comme dans le cas du propylène, le dosage des butènes et du butadiène peut caractériser la part de la réaction thermique de l'éthylène dans la pyrolyse du mélange. Or, le tableau XVI montre qu'à une teneur en éthylène $x = \frac{(C_2H_4)_o}{(C_4H_{10})_o} = 1$, pour laquelle la formation des butènes et du butadiène devient significative, la correction à apporter

reste faible* compte tenu des vitesses initiales de formation des produits de décomposition du butane.

Tableau XVI

Correction* due à la décomposition propre de l'éthylène

$$P_{O}^{C_4H_{10}} = 25 \text{ mm Hg}, \quad x = \frac{(C_2H_4)_O}{(C_4H_{10})_O} = 1, \quad T = 494^\circ C$$

Produit	CH ₃	C ₃ H ₆	C ₂ H ₆	H ₂	C ₄ H ₈ + 1,3-C ₄ H ₆
Vitesse initiale	29	35	15,5	3,5	1
Correction	-0,14	-1	-0,5	-0,11	

* Les vitesses initiales sont exprimées en 10⁻³ mm Hg/mn (volume du réacteur voisin de 250 cm³).

Dans ces conditions, en caractérisant les réactions (A), (B) et (C) de décomposition du butane par la moyenne** des vitesses initiales de formation du méthane et du propylène, par la vitesse initiale de

* Cette correction est plus faible que celle due à l'effet de gaz inerte (cf. 1ère partie) de l'éthylène, correction qui a été négligée comme dans la pyrolyse du butane en présence d'hydrogène sulfuré ou de propylène devant les incertitudes de la méthode expérimentale.

** Cette approximation tient au fait que l'éthylène paraît exercer un effet inhibiteur un peu plus important sur le méthane que sur le propylène (fig. 20) ; de plus, la correction, due à la décomposition propre de l'éthylène n'est pas suffisante (cf. tableau XVI) pour rendre compte de cet excès de propylène sur le méthane dans la pyrolyse de mélanges à fortes teneurs en éthylène ($x > 0,5$).

formation de l'éthane et par celle de l'hydrogène respectivement, nous constatons que l'éthylène a peu d'influence sur la stoechiométrie (B), inhibe un peu les stoechiométries (A) et (C) (fig. 23) et modifie un peu les importances relatives des réactions de décomposition du butane (tableau XVII).

Tableau XVII

Importances relatives des stoechiométries de pyrolyse
du butane en présence d'éthylène

$$\text{P}_{\text{O}}^{\text{C}_4\text{H}_{10}} = 25 \text{ mm Hg} \quad \text{T} = 494^\circ\text{C}$$

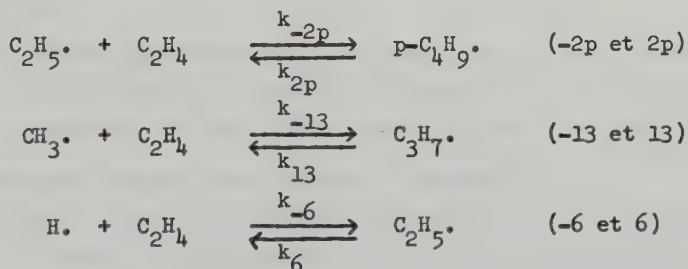
Stoechiométrie	$x = \frac{(\text{C}_2\text{H}_4)_0}{(\text{C}_4\text{H}_{10})_0}$			$x = \frac{(\text{CO}_2)_0}{(\text{C}_4\text{H}_{10})_0} = 1$
	0	0,5	1	
(A) $\text{C}_4\text{H}_{10} = \text{CH}_4 + \text{C}_3\text{H}_6$	71,5	68	63	73
(B) $\text{C}_4\text{H}_{10} = \text{C}_2\text{H}_6 + \text{C}_2\text{H}_4$	20,5	23	28	18
(C) $\text{C}_4\text{H}_{10} = \text{H}_2 + 2 \text{C}_2\text{H}_4$	8	9	9	9
	100	100	100	100

2 - Interprétation et discussion.

On remarque que, tandis que le propylène inhibe fortement la pyrolyse du butane, l'éthylène a peu d'influence cinétique sur cette réaction.

On pouvait s'attendre à un tel résultat. En effet, la molécule de *propylène* possède des atomes H "mobiles" (atomes H portés par le C en α de la double liaison) et l'*abstraction* d'un tel atome H conduit au radical libre *allyle* $\text{CH}_2 \cdots \text{CH} \cdots \text{CH}_2$, stabilisé par résonance, donc peu réactif. Il n'en est plus de même avec la molécule d'*éthylène* : les atomes H y sont plus solidement liés et, si l'*abstraction* d'un tel atome venait à se produire, elle conduirait à un radical *vinyle* $\text{CH}_2 = \text{CH} \cdot$, non stabilisé par résonance, donc très réactif. Contrairement à celle du radical allyle (dans le cas du propylène), la concentration du radical vinyle (dans la pyrolyse du butane en présence d'éthylène) demeurerait faible, le radical vinyle ne ferait pas apparaître de nouveaux processus importants de terminaison des chaînes et, par suite, l'éthylène serait incapable d'inhiber, de façon importante, la pyrolyse du butane.

Mais il est vraisemblable que l'*éthylène* fait apparaître des processus réversibles d'*addition*, sur cette oléfine, des radicaux libres présents ($\text{C}_2\text{H}_5 \cdot$, $\text{CH}_3 \cdot$ et $\text{H} \cdot$ principalement) :



De tels processus radicalaires peuvent modifier un peu les vitesses de formation des produits primaires principaux de pyrolyse du butane. Mais ils ne peuvent pas conduire à un effet inhibiteur important de l'éthylène, car vers 500°C, les radicaux libres d'additions sont instables et réactifs.

Remarque - Rappelons que l'*éthylène* a aussi une influence inhibitrice beaucoup moins forte que le *propylène* sur la pyrolyse de l'éthane (⁶) et sur celle du néopentane (⁸¹).

D - CONCLUSION.

Comme l'effet complexe de H_2S , l'influence *inhibitrice* du *propylène* sur la pyrolyse du *butane* peut s'expliquer à l'aide d'un mécanisme du type (μH , YH), tout comme l'influence *inhibitrice* de cet alcène sur la pyrolyse de l'*éthane* (⁶) et sur celle du *néopentane* (⁸¹).

Cet effet *inhibiteur* important du *propylène* sur la pyrolyse du *butane* tient essentiellement au fait qu'en présence de propylène, il se forme (par *abstraction* radicalaire d'un atome H porté par le C en α de la double liaison) des radicaux libres allyle, stabilisés par résonance, donc peu réactifs, qui font apparaître de *nouveaux processus* de *terminaison* des chaînes.

Au contraire, l'*éthylène*, qui ne peut pas conduire, par abstraction d'un atome H, à la formation d'un radical libre stabilisé par résonance, n'a qu'une *faible influence cinétique* sur la pyrolyse du butane.

La présence de l'oléfine (*propylène* ou *éthylène*) fait également apparaître des processus d'*addition* de radicaux libres à l'alcène (et des processus subséquents) ; mais ces processus ne conduisent pas à un effet inhibiteur important de la pyrolyse du butane.

Les résultats de cette étude prouvent clairement que le *propylène* est le principal produit moléculaire responsable de l'*allure auto-inhibée* de la décomposition thermique du *butane*.

-:-:-:-:-

TROISIEME PARTIE

INFLUENCE COMPLEXE DE L'OXYGENE
SUR LA PYROLYSE DU BUTANE NORMAL

-:-:-:-:-

Différents auteurs (⁵¹) (¹) (⁵⁰) ont déjà montré que de petites quantités d'oxygène accélèrent la pyrolyse du butane, du moins dans un réacteur en PYREX vide (rapport s/v voisin de 1 cm^{-1}).

Mais, dans ces travaux, on n'avait pas recherché si les parois des réacteurs jouaient ou non un rôle, ni si la présence d'oxygène modifiait ou non la composition des produits de pyrolyse de l'hydrocarbure ; l'influence cinétique de la pression initiale d'oxygène n'avait pas été étudiée non plus.

Dans le cadre d'une étude systématique et comparée de la pyrolyse d'alcanes, purs ou additionnés de petites quantités d'oxygène, entreprise au Laboratoire de Chimie Générale de Nancy, nous avons étudié expérimentalement, d'un point de vue analytique et cinétique, et tenté d'interpréter, *l'influence complexe de traces d'oxygène sur la pyrolyse du butane à faible avancement.*

I - R E S U L T A T S E X P E R I M E N T A U X

A - ETUDE ANALYTIQUE PAR CHROMATOGRAPHIE EN PHASE GAZEUSE.

Cette étude a été faite dans les conditions expérimentales de la pyrolyse du butane pur :

- température : $T = 494^{\circ}\text{C}$
- pression initiale de butane : $P_{\text{O}}^{\text{C}_4\text{H}_{10}} = 50 \text{ mm Hg}$
- pourcentage initial en oxygène : $0 < x = \frac{(O_2)_0}{(C_4H_{10})_0} < 0,1$

Deux types* de réacteur ont été utilisés :

- un réacteur en PYREX vide ($s/v \approx 0,8 \text{ cm}^{-1}$) et traité à PbO
- un réacteur en PYREX garni ($s/v \approx 5 \text{ cm}^{-1}$) et traité à PbO

Ces réacteurs, comme on le verra par la suite, conduisent respectivement à une *faible* accélération et à une *faible* inhibition de la pyrolyse du butane en présence d'oxygène.

* La pyrolyse du butane dans un réacteur vide non traité conduit aux mêmes produits de décomposition, mais l'accélération de la pyrolyse, très importante au départ, cesse brusquement au cours de la première minute de réaction. Toute extrapolation devenant impossible, pour définir la vitesse de formation et le pourcentage de chaque produit à l'instant initial, il faut se baser sur la seule mesure de la vitesse moyenne du temps $t = 30 \text{ s}$. Cette méthode peu précise permet seulement de confirmer les résultats qu'on obtient dans des réacteurs traités, où la pyrolyse est faiblement accélérée ou faiblement inhibée.

Quel que soit le réacteur utilisé, l'analyse chromatographique des produits de la décomposition thermique du butane en présence d'oxygène conduit aux *mêmes* hydrocarbures que la pyrolyse du butane pur, mais les *butènes* apparaissent, désormais, en *quantité notable* (fig. 24^{*}).

Un dosage chimique (³⁶) n'a pas permis de mettre en évidence des produits peroxydés (cf. annexe V) et on décèle seulement, par chromatographie, des traces d'oxyde de carbone (fig. 30) et de gaz carbonique (cf. annexe V).

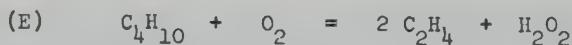
A des teneurs en oxygène d'environ 1 %, quel que soit le réacteur, on observe à l'instant initial, par rapport à la décomposition du produit pur, une *augmentation des pourcentages d'éthylène et de butènes*, par contre une *diminution des pourcentages d'éthane et d'hydrogène*. Les pourcentages en méthane et propylène varient peu et demeurent pratiquement égaux tant que le pourcentage en oxygène reste inférieur à 2 % environ (fig. 2 et 25).

Par conséquent le système stoechiométrique :

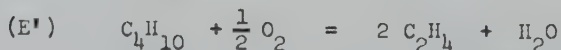


ne peut plus, à lui seul, rendre compte des produits dosés, puisqu'il apparaît un excès d'éthylène et des butènes.

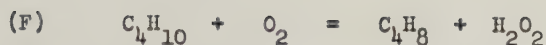
Ceci peut s'expliquer si on adjoint au système précédent les équations :



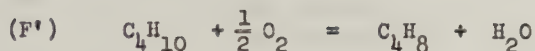
ou



* Comme il a été dit dans la 1ère partie, le butène-1 est le seul butène à être dosé et c'est donc aussi le seul que nous ayons reporté sur la figure 24. Des observations qualitatives ont montré que la formation des butènes-2 est également accélérée par la présence d'oxygène.



ou



Ainsi la réaction thermique du butane en présence d'oxygène devient la *superposition* de deux systèmes stoechiométriques. Le premier représente la *décomposition* du butane, le second représente son *oxydation* proprement dite.*

Si donc, on s'intéresse à *l'ensemble de ces réactions*, on s'aperçoit que l'étendue des parois ne modifie pratiquement pas la répartition des produits à l'instant initial (fig. 25) mais par contre, quand le pourcentage en oxygène augmente, la répartition change et il se forme préférentiellement de l'éthylène et des butènes (tableau XVIII). Dans ce dernier cas, les stoechiométries d'oxydation prennent de l'importance (tableau XIX) au détriment des réactions de décomposition.

Si nous *dissocions les deux systèmes* pour nous intéresser, tout d'abord, à la *décomposition* du butane, et si nous cherchons la nouvelle répartition des stoechiométries (A), (B) et (C) (tableau XX), nous constatons qu'en présence d'oxygène la stoechiométrie (A) de *déméthanisation* croît au détriment des deux autres. La différence tend à s'accentuer avec un pourcentage croissant en oxygène. L'augmentation du pourcentage en oxygène favorise la formation des butènes par rapport à celle de l'éthylène (tableau XVIII et XXI), pour ce qui est de l'*oxydation* du butane.

* Cette répartition des stoechiométries sera confirmée par l'étude cinétique.

Tableau XVIII

Pyrolyse du butane en présence d'oxygène
Pourcentage des produits à l'instant initial

$x = \frac{(O_2)_0}{(C_4H_{10})_0}$	0	0,009		0,016	0,067	0,13
Réacteurs**	1 ou 2	1	2	2	2	2
H ₂	3,9	2,4	2,3	ε	ε	ε
CH ₄	35	36,1	34,8	35	28	23,2
C ₂ H ₄	15,7	20,5	21,1	23,5	25,3	25,1
C ₂ H ₆	10,4	5,4	5,3	3,2	0,9	ε
C ₃ H ₆	35	33,6	33,3	34,2	28,3	23,8
C ₄ H ₈ *	ε	2	3,2	4,1	17,5	27,9
	100	100	100	100	100	100

* Seul le butène-1 est dosé. L'évaluation globale des butènes se fait en supposant que les butènes-2 apparaissent en quantité égale à celle du butène-1.

** Réacteur 1 : réacteur vide ($s/v \approx 0,8 \text{ cm}^{-1}$) et traité à PbO.
Réacteur 2 : réacteur garni ($s/v \approx 5 \text{ cm}^{-1}$) et traité à PbO.

Tableau XIX

Pyrolyse du butane en présence d'oxygène

Importances relatives (%) des stoechiométries à l'instant initial

$x = \frac{(O_2)_o}{(C_4H_{10})_o}$	0	0,009	0,016	0,067	0,13
Réacteur	1 ou 2	1 ou 2	2	2	2
(A) $C_4H_{10} = CH_4 + C_3H_6$	71	68,7	66,6	47,9	36,8
(B) $C_4H_{10} = C_2H_6 + C_2H_4$	21	10,7	6,1	1,5	ε
(C) $C_4H_{10} = H_2 + 2 C_2H_4$	8	4,7	ε	ε	ε
(E) $C_4H_{10} + O_2 = 2 C_2H_4 + H_2O_2$ ou (E') $C_4H_{10} + \frac{1}{2} O_2 = 2 C_2H_4 + H_2O$	0	10,7	19,4	20,8	19,6
(F) $C_4H_{10} + O_2 = C_4H_8 + H_2O_2$ ou (F') $C_4H_{10} + \frac{1}{2} O_2 = C_4H_8 + H_2O$	0	5,2	7,9	29,8	43,6
	100	100	100	100	100

Tableau XX

Pyrolyse du butane en présence d'oxygène
Importances relatives (%) à l'instant initial
des stoechiométries de décomposition

$x = \frac{(O_2)_0}{(C_4H_{10})_0}$	0	0,009	0,016	0,067	0,13
Réacteur	1 ou 2	1 ou 2	2	2	2
(A) $C_4H_{10} = CH_4 + C_3H_6$	71	81,7	91,5	97	100
(B) $C_4H_{10} = C_2H_6 + C_2H_4$	21	12,7	8,5	3	ε
(C) $C_4H_{10} = H_2 + 2 C_2H_4$	8	5,6	ε	ε	ε
	100	100	100	100	100

Tableau XXI

Pyrolyse du butane en présence d'oxygène
Importances relatives (%), à l'instant initial,
des stoechiométries d'oxydation

$x = \frac{(O_2)}{(C_4H_{10})_0}$	0	0,009	0,016	0,067	0,13
Réacteur	1 ou 2	1 ou 2	2	2	2
(E) $C_4H_{10} + O_2 = 2 C_2H_4 + H_2O_2$ ou (E') $C_4H_{10} + \frac{1}{2} O_2 = 2 C_2H_4 + H_2O$	0	70	70	40	30
(F) $C_4H_{10} + O_2 = C_4H_8 + H_2O_2$ ou (F') $C_4H_{10} + \frac{1}{2} O_2 = C_4H_8 + H_2O$	0	30	30	60	70
	0	100	100	100	100

B - ETUDE CINETIQUE.

1 - Etude cinétique manométrique.

Cette étude a pour but de donner une indication qualitative sur l'influence cinétique *globale* de l'oxygène dans la pyrolyse du butane.

a - Influence de l'étendue et de la nature des parois.

Les expériences manométriques ont été faites à 494°C dans deux types de réacteurs en PYREX :

- un réacteur vide ($s/v \approx 0,8 \text{ cm}^{-1}$) et non traité
- un réacteur garni ($s/v \approx 10,5 \text{ cm}^{-1}$) et traité à PbO.

La pression initiale du butane variant entre 20 et 70 mm Hg et celle de l'oxygène restant comprise entre $36 \cdot 10^{-3}$ et $50 \cdot 10^{-2}$ mm Hg, l'oxygène a un effet *accélérateur* sur la pyrolyse du butane dans le réacteur vide et un effet *inhibiteur* dans le réacteur garni et traité à PbO (fig. 26).

De plus, dans le réacteur vide, l'accélération est de courte durée et, très vite, la vitesse redevient sensiblement égale à la vitesse de la réaction sans oxygène à même avancement (fig. 26). Dans le réacteur garni et traité à PbO, l'inhibition dure (fig. 26).

Notons qu'entre ces deux types de réacteur qui représentent les cas extrêmes de l'étude, existe toute une série de réacteurs qui, suivant l'étendue et la nature du traitement de leur paroi peuvent conduire soit à une *accélération*, soit à une *inhibition* de la pyrolyse du butane.

Ceci tend à suggérer que l'oxygène a un double rôle :

- il *accélère* la pyrolyse par des *processus homogènes* ;
- il tend, en même temps, à l'*inhiber*, en partie au moins, par des *processus hétérogènes* (aux parois).

b - Influence de la pression initiale d'oxygène.

Cas où l'oxygène accélère la pyrolyse.

C'est le cas d'un réacteur vide ($s/v \approx 0,8 \text{ cm}^{-1}$) non traité.

Pour une pression initiale de butane $P_{\text{O}}^{\text{C}_4\text{H}_{10}} = 50 \text{ mm Hg}$, si l'on fait varier la pression initiale d'oxygène $P_{\text{O}}^{\text{O}_2}$ entre $36 \cdot 10^{-3} \text{ mm Hg}$ (0,07 %) et $50 \cdot 10^{-2} \text{ mm Hg}$ (1 %), l'effet accélérateur est d'autant plus fort que le pourcentage en oxygène est plus grand (fig. 27).

Dans le cas de réacteurs remplis et non traités ou vides et faiblement traités, l'effet de l'oxygène demeure le même, mais le rapport d'accélération est plus faible.

Cas où l'oxygène inhibe la pyrolyse.

C'est le cas d'un réacteur garni ($s/v \approx 10,5 \text{ cm}^{-1}$) et traité à PbO.

Pour une pression initiale de butane : $P_{\text{O}}^{\text{C}_4\text{H}_{10}} = 80 \text{ mm Hg}$, si l'on fait varier $P_{\text{O}}^{\text{O}_2}$ entre $18 \cdot 10^{-4} \text{ mm Hg}$ (0,002 %) et $47 \cdot 10^{-2} \text{ mm Hg}$ (0,6 %), la vitesse initiale de pyrolyse diminue, quand le pourcentage en oxygène augmente (fig. 28).

Pour des pressions d'oxygène comprises entre $58 \cdot 10^{-3} \text{ mm Hg}$ et $47 \cdot 10^{-2} \text{ mm Hg}$, l'inhibition semble pratiquement complète (du moins, aucune lecture manométrique n'est possible)*.

Dans des réacteurs garnis, mais traités moins abondamment à PbO, l'effet de l'oxygène est le même mais l'inhibition est moins forte.

* Ce fait sera précisé par l'étude chromatographique.

2 - Etude cinétique par chromatographie en phase gazeuse.

a - Réaction de décomposition du butane.

La réaction thermique du butane en présence d'oxygène étant la superposition de réactions d'oxydation et de décomposition, nous sommes amenés à définir les produits caractéristiques de chacune de ces réactions et leur comportement cinétique.

Ainsi, nous avons étudié les variations, avec la pression initiale d'oxygène, des vitesses de formation du méthane, du propylène, de l'éthylène, de l'éthane, du butène-1 et de l'hydrogène dans un réacteur conduisant manométriquement à une faible inhibition de la pyrolyse.

La figure 29 montre que, dans le domaine $0 < x = \frac{(O_2)_0}{(C_4H_{10})_0} < 130 \cdot 10^{-3}$, les vitesses initiales de formation* du méthane, du propylène et de l'éthane diminuent, quand la pression de l'oxygène augmente. La vitesse initiale de formation de l'éthylène passe par un minimum alors que celle du butène-1 croît constamment dans les mêmes conditions.

Le méthane, l'éthane, le propylène et l'hydrogène ne peuvent être des produits d'oxydation et nous pouvons les considérer comme représentatifs des stoechiométries de décomposition du butane. L'éthylène est alors le seul produit résultant à la fois de la décomposition et de l'oxydation du butane et les butènes, qui n'apparaissent notablement qu'en présence d'oxygène, sont essentiellement des produits d'oxydation.

Du point de vue cinétique, les dosages chromatographiques sont en accord avec les résultats manométriques. A 494°C , en pyrolysant un mélange (environ 0,9 %) de 50 mm Hg de butane et $45 \cdot 10^{-2}$ mm Hg d'oxygène, on observe une très forte accélération de tous les produits de

*

Dans un tel réacteur, l'hydrogène apparaît en trop faible quantité pour pouvoir être dosé.

décomposition du butane dans un réacteur vide ($s/v \approx 0,8 \text{ cm}^{-1}$) et non traité, une accélération plus faible dans un réacteur vide ($s/v \approx 5 \text{ cm}^{-1}$) et traité à PbO.

Remarque - Nous avons étudié, en fonction du pourcentage en oxygène, la vitesse de formation des produits de la réaction thermique du butane dans un réacteur garni ($s/v \approx 10,5 \text{ cm}^{-1}$) et traité à PbO et conduisant manométriquement à une *très forte inhibition*. Les résultats de la figure 31 montrent qu'en présence de traces d'oxygène, les vitesses d'apparition des produits de décomposition du butane peuvent être ramenés à moins de 4 % de leurs valeurs en l'absence d'oxygène. L'inhibition est pratiquement complète, ce qui indique que la *part moléculaire éventuelle* de décomposition du butane est *négligeable* devant la réaction radicalaire en chaîne.

b - Réaction d'oxydation du butane.

En suivant par chromatographie la consommation de l'oxygène, nous nous sommes aperçus (fig. 32) que l'oxygène est consommé *rapidement* quand la réaction est *accélérée*, *lentement* lorsqu'elle est *inhibée*.

D'autre part, nous avons comparé la vitesse initiale de formation des éthyléniques (éthylène et butènes) à celle de consommation de l'oxygène dans les deux types de réacteur où ces vitesses sont mesurables :

- réacteur vide ($s/v \approx 0,8 \text{ cm}^{-1}$) et traité à PbO
- réacteur garni ($s/v \approx 5 \text{ cm}^{-1}$) et traité à PbO.

Nous avons constaté les faits suivants :

- dans un réacteur où la réaction est *accélérée*, l'oxygène est consommé *rapidement* et la concentration de l'excès d'éthyléniques* tend vers un palier, quand presque tout l'oxygène est consommé (courbes 1 et 1', fig. 33).

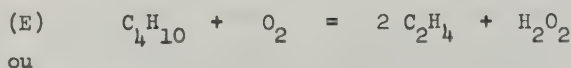
* L'excès d'éthyléniques est défini par la quantité :

$$\frac{1}{2} \left[P \text{C}_2\text{H}_4 - P \text{C}_2\text{H}_6 \right] + P \text{C}_4\text{H}_8 - P \text{H}_2 \quad \text{avec} \quad P \text{C}_4\text{H}_8 = 2 P \text{C}_4\text{H}_{10}$$

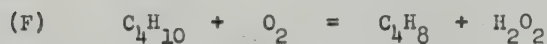
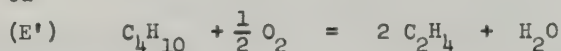
- dans un réacteur où la réaction est *inhibée*, la concentration de l'excès d'éthyléniques augmente *lentement* et suit la consommation d'oxygène (courbes 2 et 2', fig. 33).

Ainsi, il existe manifestement une corrélation entre la présence de l'oxygène et la formation de l'excès d'éthyléniques.

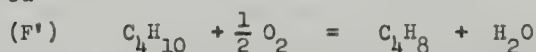
Puisqu'il ne se forme pratiquement pas de produits oxygénés (¹), qu'on ne dose ni peroxydes, ni oxyde de carbone, ni gaz carbonique en quantités notables, les *seules réactions importantes d'oxydation du butane* sont :



ou



ou



Pour tenter de préciser ces deux réactions (formation d'eau ou d'eau oxygénée), nous avons comparé la vitesse initiale de formation d'éthyléniques en excès à celle de consommation d'oxygène.

En posant :

$$\frac{d}{dt} [E_{C_2H_4} + (C_4H_8)] = -\alpha \frac{d}{dt} (O_2)$$

avec

$$E_{C_2H_4} = \frac{1}{2} [(C_2H_4) - (C_2H_6)] - (H_2)$$

- un rapport $\alpha = 1$ indique que la stoechiométrie d'oxydation conduit à la formation d'eau oxygénée.
- un rapport $\alpha = 2$ indique que la stoechiométrie d'oxydation conduit à la formation d'eau.

Les valeurs de α ont été évaluées dans les premiers instants de la réaction et ont été extrapolées à l'instant initial pour obtenir une valeur α_0 .

Le tableau XXII donne les valeurs de α_0 , dans les deux types de réacteurs et en supposant que la quantité de butènes apparaissant au cours de la pyrolyse est double de la quantité de butène-1 dosé.

Tableau XXII

Valeurs expérimentales de α à l'instant initial

Réacteurs	$x = \frac{(O_2)_0}{(C_4H_{10})_0}$	α_0
$s/v \approx 0,8 \text{ cm}^{-1}$ traité à PbO pyrolyse faiblement accélérée	0,9	≈ 1
$s/v \approx 5 \text{ cm}^{-1}$ traité à PbO pyrolyse faiblement inhibée	0,9	$\approx 0,6$

Les deux valeurs de α_0 obtenues dans ce tableau sont sensiblement différentes, mais la précision sur α_0 est faible (en particulier à cause de la détermination de $\frac{d(O_2)}{dt}$).

De la sorte, on ne peut utiliser les valeurs de α_0 pour éliminer complètement la formation d'eau dans les réactions d'oxydation du butane. Malgré tout, il s'agit là d'une indication pour choisir entre les diverses stoechiométries et il semble que, comme dans l'exemple de l'isopentane (⁴), il se forme préférentiellement de l'eau oxygénée à l'instant initial.

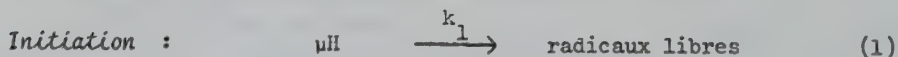
II - INTERPRETATION ET DISCUSSION

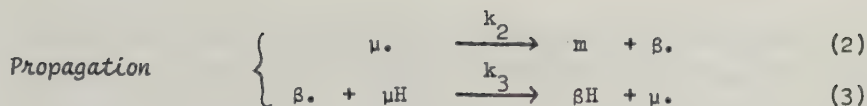
La vitesse initiale de pyrolyse du butane, en présence de petites quantités d'oxygène, est augmentée ou diminuée suivant l'étendue et la nature des parois du réacteur. Ce résultat peut s'expliquer à l'aide d'un schéma général déjà développé dans le cas de la pyrolyse du propane ⁽²⁾ ⁽³⁾, de l'isopentane ⁽³⁾ ⁽⁴⁾, de l'isobutane ⁽⁵⁾ et de l'éthane ⁽⁶⁾.

La répartition des produits de décomposition est différente selon qu'on est en présence ou en absence d'oxygène. Ce résultat est lié au comportement des radicaux porteurs de chaînes vis-à-vis de l'oxygène.

A - SCHEMA GENERAL DE PYROLYSE D'UNE SUBSTANCE ORGANIQUE EN PRESENCE D'OXYGENE.

A l'instant initial, le mécanisme radicalaire de pyrolyse homogène d'une substance organique pure (alcane par ex.) peut souvent être schématisé comme suit, en utilisant le symbolisme de GOLDFINGER, LETORT et NICLAUSE ⁽⁷⁾ :



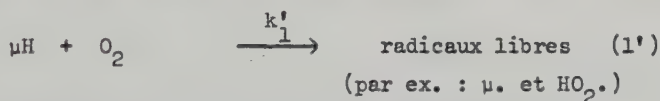


Terminaison : destruction, 2 à 2, des radicaux $\beta \cdot$ et $\mu \cdot$.

Remarque - Le mécanisme écrit ci-dessus représente symboliquement, mais rigoureusement, la pyrolyse homogène de substances (néopentane par ex.) n'impliquant qu'une seule équation stoechiométrique primaire principale. Mais il doit être considéré comme *schématique* dans le cas de substances dont la décomposition implique plusieurs équations stoechiométriques principales. En effet, dans le cas du butane, la chaîne cinétique comporte trois sortes de maillons de décomposition ; il y a deux sortes de radicaux rigoureusement $\beta \cdot$ ($H \cdot$ et $CH_3 \cdot$), deux formes isomères de radical strictement $\mu \cdot$ ($p\text{-}C_4H_9 \cdot$ et $s\text{-}C_4H_9 \cdot$) et un radical à la fois $\beta \cdot$ et $\mu \cdot$ ($C_2H_5 \cdot$).

Supposons maintenant, qu'on décompose la substance organique μH en présence d'oxygène.

La vitesse d'initiation des chaînes est alors augmentée, car O_2 donne naissance au nouveau processus d'initiation :

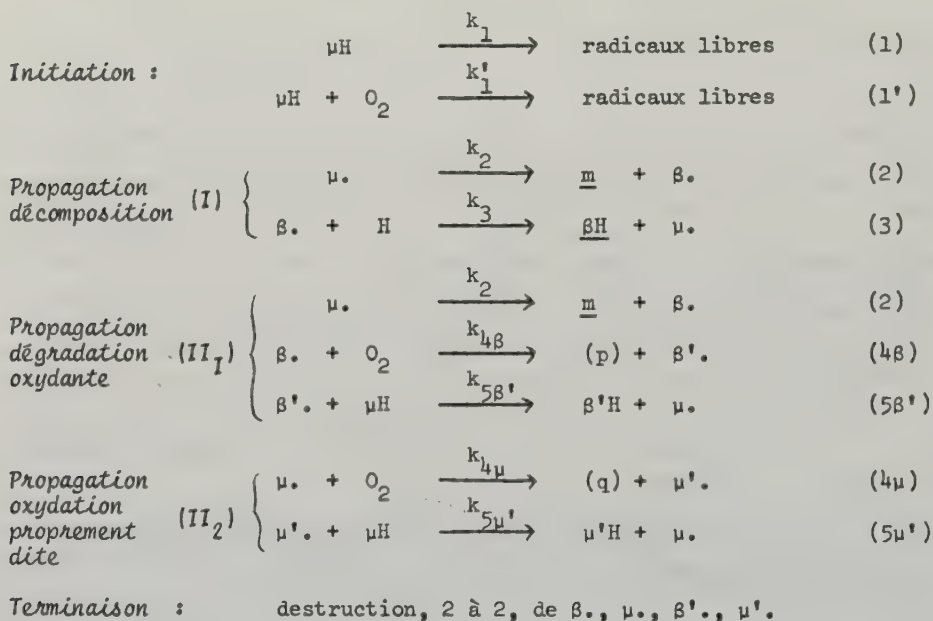


généralement beaucoup plus facile que le processus d'initiation (1).

Par ailleurs, les radicaux libres $\beta \cdot$ et $\mu \cdot$ (porteurs de chaînes de la décomposition de μH) peuvent aussi s'oxyder en donnant naissance à de nouveaux radicaux libres (oxygénés) $\beta' \cdot$ et $\mu' \cdot$ (respectivement), qui peuvent, à leur tour, réagir avec μH en régénérant le radical libre $\mu \cdot$.

Enfin, en présence d'oxygène, les processus *homogènes* de terminaison des chaînes, a priori possibles, sont nombreux : ils consistent en la destruction, deux à deux, des radicaux libres : $\beta \cdot$, $\mu \cdot$, $\beta' \cdot$, $\mu' \cdot$.

Le mécanisme de *pyrolyse homogène*, à l'instant initial, de μH en présence d'oxygène peut donc être représenté symboliquement comme suit :



Il se propage simultanément, dans le milieu, trois types concurrents de réactions en chaînes de μH :

- (I) une réaction de décomposition de μH ,
- (II₁) une réaction de "dégradation oxydante" de μH ,
- (II₂) une réaction d'oxydation proprement dite de μH .

En présence d'oxygène, la "chaîne cinétique" de la réaction globale est donc complexe : elle comporte un certain nombre de "maillons" représentatifs de chacun des trois types de propagation (I), (II₁) et (II₂).

Remarque - Ce mécanisme de pyrolyse de μH en présence de O_2 diffère de celui en présence d'un corps YH des deux points de vue suivants :

- a) contrairement à YH, l'oxygène est *consommé* dans la propagation des chaînes (II_1 et 2) auxquelles il donne naissance ;
- b) ces nouvelles réactions (II_1 et 2) ont des *stoechiométries différentes* de celle de la réaction (I), tandis que YH fait apparaître un autre type (II) de décomposition en chaînes de μH de même stoechiométrie que (I) (cf. : 2ème Partie).

Désignons par V_0 la vitesse initiale de *décomposition* (I) de μH , c'est-à-dire la vitesse initiale de formation du produit βH :

$$V_0 = k_3 (\beta.) (\mu H)_0$$

Supposant les chaînes "longues", on peut montrer que, dans le cas général, le rapport des vitesses initiales en présence ou en l'absence de O_2 (toutes autres choses égales par ailleurs)* est de la forme :

$$\frac{(V_0)_{O_2}}{V_0} = \left[\frac{1 + \frac{k'_1}{k_1} (O_2)_0}{1 + x (O_2)_0 + y (O_2)_0^2 + z (O_2)_0^3 + v (O_2)_0^4} \right]^{1/2} \quad (a)$$

x, y, z, v étant des fonctions de $(\mu H)_0$ et de constantes de vitesses de propagation et de terminaison.

L'oxygène moléculaire aurait donc, à la fois, une influence *accélératrice*** et une influence *inhibitrice**** sur la *décomposition* de μH (fig. 34).

* c'est-à-dire à même concentration initiale de μH et à même température.

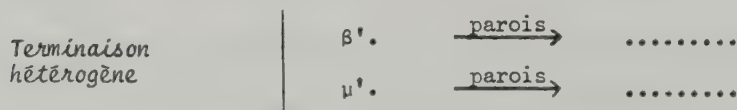
** due au fait que O_2 accroît la vitesse d'initiation des chaînes.

*** due au fait que O_2 tend à faire apparaître de nouveaux processus de terminaison des chaînes.

On peut montrer, que , du fait que le processus d'initiation (1') est beaucoup plus facile que le processus d'initiation (1), $\frac{k_1'}{k_1}$ est, généralement, nettement supérieur à x. Dans ce cas (cf.: fig. 34 courbe (a)), de petites quantités d'oxygène *accélèreraient* la décomposition thermique de μH . Quand $(\text{O}_2)_0$ croît, l'effet accélérateur de l'oxygène augmenterait, passerait par un maximum, puis diminuerait et se transformerait enfin (à de fortes concentrations de O_2) en un effet inhibiteur croissant.

Jusqu'ici, nous avons supposé la réaction strictement *homogène*. Or, de nombreux travaux sur l'oxydation des alcanes montrent que, contrairement aux radicaux libres hydrocarbonés β . et μ ., des radicaux libres oxygénés β' . et μ' ., tels que HO_2 . ou OH ., sont facilement détruits aux parois des réacteurs, surtout si elles sont recouvertes d'un dépôt de KCl ou de PbO ⁽⁸⁾ ⁽⁹⁾.

On prévoit donc qu'à basse pression et en présence de parois relativement importantes ou efficaces, l'oxygène doit en outre faire apparaître des processus *hétérogènes* de terminaison :



Alors, l'influence *inhibitrice* de l'oxygène sur la décomposition de μH serait *plus forte* que celle calculée précédemment en supposant la réaction strictement homogène (a) et l'on aurait :

$$\frac{(v_o)_{\text{O}_2}}{v_o} < \left[\frac{1 + \frac{k_1'}{k_1} (\text{O}_2)_0}{1 + x (\text{O}_2)_0 + y (\text{O}_2)_0^2 + z (\text{O}_2)_0^3 + v (\text{O}_2)_0^4} \right]^{1/2} \quad (b)$$

Les courbes (b_1) et (b_2) de la figure 34 donnent les allures des variations de $\frac{(v_o)_0}{v_o}$ avec $(O_2)_0$ en présence de parois.

En outre, la vitesse initiale de consommation de l'oxygène serait elle-même plus faible qu'en l'absence de parois.

Telles sont les principales conséquences du mécanisme proposé pour schématiser, à l'instant initial, la pyrolyse d'un alcane en présence d'oxygène.

Remarques - Le mécanisme précédent suppose que cet additif ne fait pas apparaître de processus de *ramification des chaînes*.

De tels processus peuvent, toutefois, ne pas être négligeables dans certains cas, en particulier lorsque la concentration des atomes libres H. est relativement grande ; ces atomes peuvent en effet réagir avec l'oxygène selon le processus :



qui serait suivi du processus :



L'effet *accélérateur* de l'oxygène, sur la pyrolyse de μH , serait alors *plus fort* que celui calculé précédemment.

B - LA PYROLYSE DU BUTANE EN PRESENCE D'OXYGENE.

1 - Caractéristiques essentielles déduites du mécanisme général.

Le mécanisme précédent rend compte du double rôle, *accélérateur* et *inhibiteur*, que joue l'oxygène dans la pyrolyse du butane.

On conçoit que l'effet global qui résulte de ces deux influences opposées dépende des conditions expérimentales.

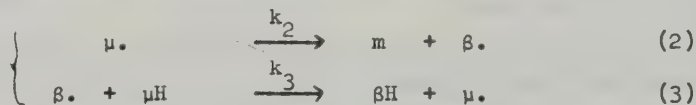
On comprend, en particulier, que dans un réacteur vide et non traité, la pyrolyse du butane soit accélérée par des traces d'oxygène (fig. 26 et 27).

Le schéma rend compte également du fait qu'en présence d'oxygène, l'augmentation des parois du réacteur, et surtout leur traitement à PbO, entraînent une diminution de la vitesse initiale de pyrolyse du butane, l'oxygène pouvant même devenir un inhibiteur puissant de la pyrolyse (fig. 31).

Ce mécanisme permet, enfin, de prévoir qu'en présence d'oxygène, les parois du réacteur doivent aussi exercer une influence inhibitrice sur la consommation de l'oxygène.

C'est effectivement ce qu'on observe : quand la pyrolyse du butane est accélérée, l'oxygène est consommé rapidement, quand la réaction est inhibée, il n'est consommé que lentement (fig. 32).

Par ailleurs, comme la pyrolyse du butane implique trois équations stoechiométriques, la chaîne réactionnelle comporte en fait trois sortes de maillons de décomposition du type :



Dès lors, si les différents porteurs de chaînes ($\beta.$ et $\mu.$) de la décomposition s'oxydent avec des facilités différentes -ce qui est très vraisemblable- la présence d'oxygène perturbe les importances relatives des trois stoechiométries de décomposition de l'hydrocarbure.

C'est effectivement ce qu'on observe : l'addition d'oxygène favorise la réaction (A) de déméthanisation (propagée par le radical libre $CH_3.$) au détriment des deux autres (cf. tableau XX) et ceci est certainement dû au fait que le radical $CH_3.$ s'oxyde moins facilement que les radicaux $C_2H_5.$ et $H.$ (cf. paragraphe suivant).

2 - Nouveaux processus de propagation en présence d'oxygène.

Pour interpréter l'influence de faibles concentrations d'oxygène sur la pyrolyse d'un hydrocarbure saturé, nous avons introduit,

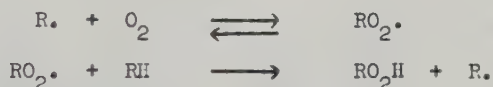
de façon schématique, un certain nombre de processus nouveaux de propagation.

Dans l'exemple du butane, les radicaux libres non oxygénés et présents dans le milieu sont : $p\text{-C}_4\text{H}_9\cdot$, $s\text{-C}_4\text{H}_9\cdot$, $\text{C}_2\text{H}_5\cdot$, $\text{CH}_3\cdot$ et $\text{H}\cdot$. Les nouveaux processus sont directement liés à l'oxydation de ces radicaux.

- Oxydation des radicaux $\text{C}_4\text{H}_9\cdot$ et $\text{C}_2\text{H}_5\cdot$

L'oxydation des radicaux aliphatiques peut se faire selon trois mécanismes différents :

1°) un mécanisme conduisant à des hydroperoxydes ⁽¹⁰⁾ ⁽¹¹⁾ ⁽¹²⁾

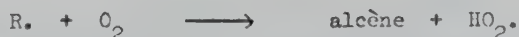


2°) un mécanisme conduisant à des aldéhydes ⁽¹³⁾ ⁽¹⁴⁾



le radical intermédiaire pouvant être, comme précédemment, $\text{R}'\text{-CH}_2\text{O}_2\cdot$ ⁽¹⁵⁾ ⁽¹⁶⁾, l'hydroperoxyde $\text{R}'\text{-CH}_2\text{OOH}$ ayant été également envisagé par certains comme étape possible dans la formation de l'aldéhyde ⁽¹⁷⁾.

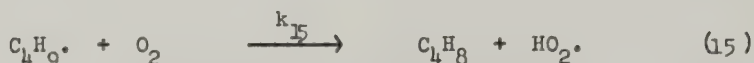
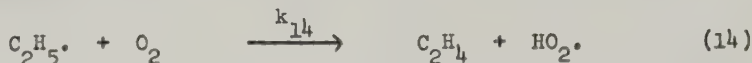
3°) l'oxydation peut impliquer une déshydrogénation du radical aliphatique. Celle-ci peut se faire par l'intermédiaire du radical peroxydique $\text{RO}_2\cdot$ ⁽¹⁸⁾. Elle peut aussi être directe ⁽¹⁹⁾ ⁽²⁰⁾. Il y a alors formation, primairement, d'un alcène et du radical $\text{HO}_2\cdot$ ⁽²¹⁾ ⁽²²⁾ ⁽²³⁾.



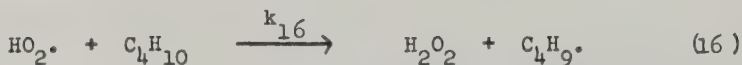
A température élevée (au-dessus de 300°C) selon KNOX ⁽²⁷⁾, seule la déshydrogénation (directe ou indirecte) est importante. La

plupart des auteurs ⁽²⁴⁾ ⁽²⁵⁾ ⁽²⁶⁾ sont d'accord sur ce fait.

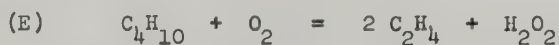
Dans le cas de la pyrolyse du butane on aurait donc les réactions suivantes :



suivies de :



pour former les chaînes de propagation de l'oxydation et rendre compte des stoechiométries :



- Oxydation des radicaux $\text{CH}_3\cdot$.

Le radical $\text{CH}_3\cdot$ s'oxyde suivant le processus ⁽²⁸⁾ :



suivi de :



Un certain nombre de travaux tend à montrer que $\text{CH}_3\cdot$ s'oxyde moins facilement que les radicaux $\text{C}_4\text{H}_9\cdot$, $\text{C}_2\text{H}_5\cdot$ et $\text{H}\cdot$ ⁽⁴⁾ ⁽⁵⁾ ⁽⁶⁾.

- Oxydation des atomes libres $\text{H}\cdot$.

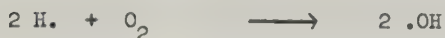
On admet généralement ⁽⁸⁾ que, dans nos conditions de température et de pression, elle a lieu suivant le processus :



Ceci conduit à une ramification des chaînes :



Il se pourrait aussi que l'on ait :



conduisant également à la formation d'eau.

L'oxydation des radicaux $\text{CH}_3\cdot$ et $\text{H}\cdot$, conduisant à la formation d'eau, ne peut intervenir de façon prépondérante dans la pyrolyse du butane en présence d'oxygène. Ceci confirme le fait que les radicaux $\text{CH}_3\cdot$ (en quantité notable dans le milieu) s'oxydent difficilement. Pour ce qui concerne les atomes H. on peut penser :

- soit que leur oxydation est difficile ;

- soit, plus vraisemblablement, qu'ils sont en faible concentration devant celles des autres radicaux, opinion déjà émise dans la première partie de ce travail.

L'oxydation des radicaux $\text{C}_2\text{H}_5\cdot$ et $\text{C}_4\text{H}_9\cdot$ conduisant à la formation d'eau oxygénée, les processus (14), (15), et (16) sont compatibles avec l'expérience, d'autant qu'on observe bien une augmentation de l'importance des stoechiométries



avec un pourcentage croissant en oxygène.

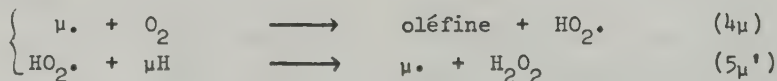
Par ailleurs, rappelons que les réactions en chaînes de décomposition et d'oxydation du butane sont concurrentes. Si les

différents porteurs de chaînes de la décomposition de cet hydrocarbure ($H\cdot$, $CH_3\cdot$, $C_2H_5\cdot$, $C_4H_9\cdot$) s'oxydent avec des facilités différentes, on s'attend à ce que la présence d'oxygène perturbe les importances relatives des différentes stoechiométries de décomposition du butane. En particulier, si les radicaux libres $CH_3\cdot$ s'oxydent moins facilement que les radicaux $C_4H_9\cdot$ et $C_2H_5\cdot$, on prévoit que la présence d'oxygène doit augmenter l'importance relative de la réaction :



propagée par les radicaux $CH_3\cdot$. On observe effectivement de telles perturbations (cf. tableau XX).

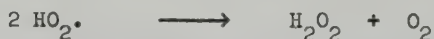
Remarque - Les divers auteurs qui ont étudié l'oxydation des alcanes ont trouvé des quantités d'eau oxygénée inférieures à celles que prévoyait le schéma :



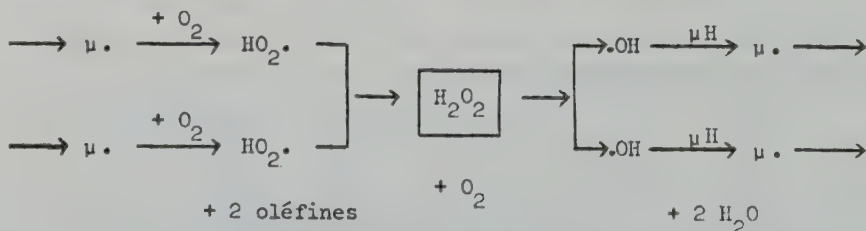
Ils ont été amenés à envisager également le passage du radical $HO_2\cdot$ au radical $OH\cdot$, pour remplacer (5') par :



BALDWIN et MAYOR ⁽²⁹⁾ ayant suggéré l'existence de la réaction :



SAMPSON ⁽²⁴⁾ ⁽²⁵⁾ l'utilise dans le mécanisme suivant :



dans lequel H_2O_2 est porteur de deux centres actifs.

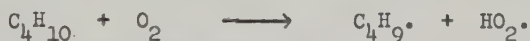
KNOX et coll. ⁽²³⁾ ⁽³⁰⁾ ⁽³¹⁾ ⁽³²⁾ pensent qu'après les premières étapes de l'oxydation, il y a conversion des radicaux $HO_2\cdot$ en radicaux $OH\cdot$ catalysée par les oléfines formées.

SATTERFIELD (³³), dans une étude de l'oxydation du propane entre 375 et 475°C, admet que les radicaux HO₂. diffusent à la paroi et y sont détruits avec production de produits autres que H₂O₂.

Ces interprétations, n'expliquent pas pourquoi la pyrolyse du butane (et de l'isopentane (⁴)), conduit préférentiellement à l'ins-tant initial à la formation d'eau oxygénée, alors que la pyrolyse de l'isobutane et de l'éthane (⁵) (⁶) conduit, dans les mêmes conditions, à la formation d'un mélange d'eau et d'eau oxygénée.

3 - Nouveaux processus d'initiation et de terminaison en présence d'oxygène.

Le processus d'initiation de la réaction entre l'oxygène et un hydrocarbure saturé actuellement admis par la majorité des auteurs (³⁴) est le processus *homogène* introduit par CULLIS et HINSHELWOOD (¹¹).

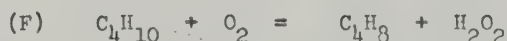
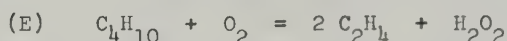


L'étude des processus de propagation nous a montré que les radicaux libres oxygénés apparaissant dans les chaînes d'oxydation sont essentiellement les radicaux HO₂.. On sait (⁸) que ces radicaux sont facilement détruits à la paroi et par conséquent, en présence d'oxygène, il apparaît un processus hétérogène de terminaison des chaînes.

Ceci confirme l'influence inhibitrice des parois du réacteur et des dépôts de PbO, mise en évidence ici pour la réaction globale complexe (décomposition et oxydation) du butane additionné de petites quantités d'oxygène et qui est analogue à celle observée dans les réac-tions d'oxydation proprement dite de divers hydrocarbures (⁸) (³⁵).

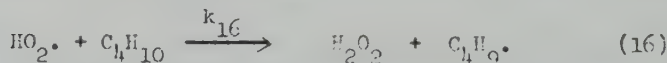
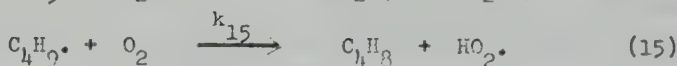
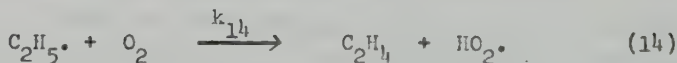
III - CONCLUSION

La présence de faibles quantités d'oxygène (environ 1 %) provoque une réaction d'oxydation du butane qui peut être essentiellement représentée, à l'instant initial par les équations stoechiométriques suivantes :



Elle modifie, en outre, les importances relatives, à l'instant initial, des trois équations stoechiométriques de décomposition de l'hydrocarbure.

L'ensemble de ces résultats analytiques est interprété à l'aide d'un mécanisme en chaînes propagées, à la fois, par les processus de décomposition du butane et par les processus d'oxydation :



les processus d'oxydation des atomes H. et $CH_3 \cdot$ étant considérés comme d'importance négligeable devant celle des processus d'oxydation des autres radicaux hydrocarbonés.

La pyrolyse du butane en présence de petites quantités d'oxygène est donc interprétée comme une *co-réaction* impliquant deux types de chaînes à interactions mutuelles.

Par ailleurs, l'étude cinétique (manométrique et analytique) montre que selon les conditions expérimentales, en particulier de parois, la vitesse initiale de *décomposition* du butane est *augmentée ou diminuée*, parfois considérablement, par des traces d'oxygène.

Ainsi, dans un réacteur de faible rapport s/v , l'oxygène *accélère* la décomposition du butane à ses débuts, mais cet effet *accélérateur* diminue quand le rapport s/v augmente.

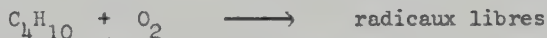
Plus encore qu'à l'étendue, la pyrolyse du butane en présence de traces d'oxygène est sensible à l'état et à la nature des parois. Le traitement d'un réacteur vide par PbO diminue l'effet *accélérateur* de l'oxygène. Un réacteur garni ($s/v \approx 10,5 \text{ cm}^{-1}$) et traité à PbO permet d'*inhiber* presque entièrement la décomposition du butane.

On note également que les parois ont une influence inhibitrice sur la consommation de l'oxygène.

Comme dans le cas du propane ⁽²⁾ ⁽³⁾, de l'isopentane ⁽³⁾ ⁽⁴⁾, de l'isobutane ⁽⁵⁾ et de l'éthane ⁽⁶⁾, ces résultats expérimentaux mettent donc en évidence le *double rôle* (accélérateur et inhibiteur) de l'oxygène.

Ces faits sont interprétés en supposant que l'oxygène fait apparaître

- un nouveau processus d'*initiation* essentiellement homogène :



qui traduit le rôle *accélérateur* de l'oxygène.

- de nouveaux processus de *terminaison* des chaînes, en partie au moins *hétérogènes* (destruction de radicaux HO_2 . à la paroi) qui traduisent le rôle *inhibiteur* de l'oxygène.

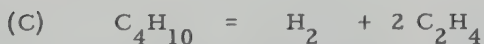
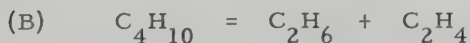
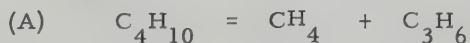
-:-:-:-:-

RESUME ET CONCLUSION

Ce travail représente une contribution à l'étude de la pyrolyse du butane normal pur et à celle des mécanismes d'accélération ou d'inhibition de cette réaction, soit par des corps hydrogénés, soit par l'oxygène en faible concentration.

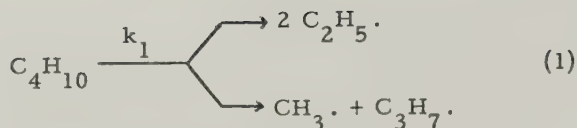
I - LA PYROLYSE DU BUTANE NORMAL PUR A L'INSTANT INITIAL.

Vers 500°C, le butane pur se décompose essentiellement suivant trois stœchiométries primaires principales :

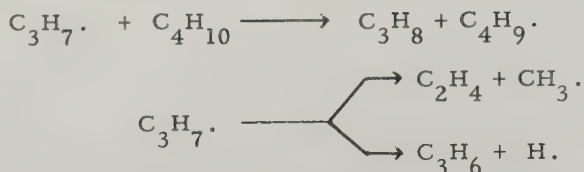


Cette réaction relève en majeure partie d'un mécanisme radicalaire en chaînes ; elle est pratiquement homogène dans nos conditions expérimentales.

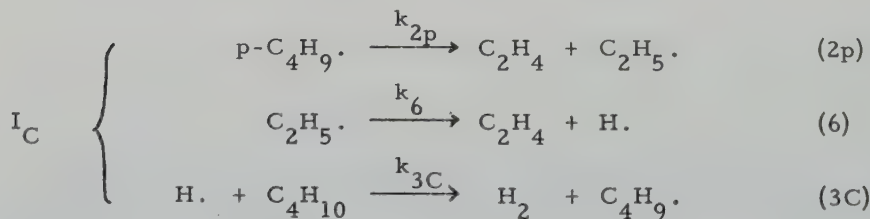
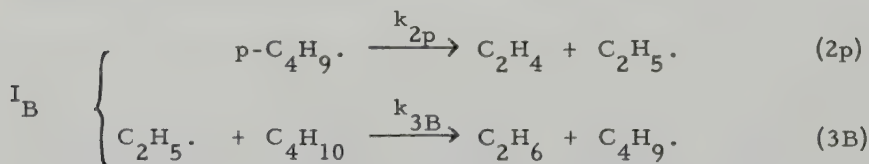
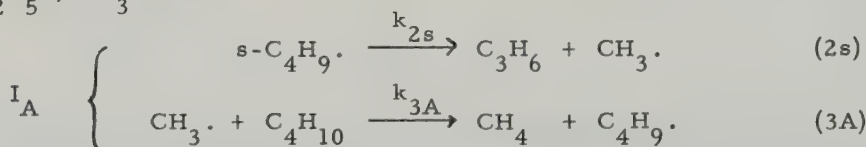
L'initiation des chaînes a lieu par rupture d'une liaison C-C de la molécule de butane :



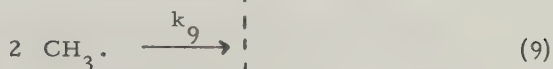
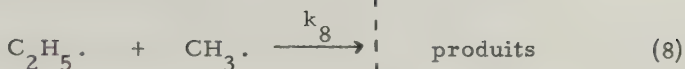
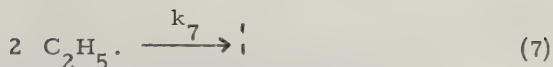
suivie des processus de "transfert" :



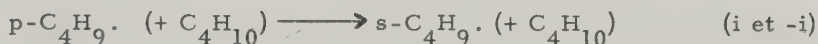
La propagation comporte essentiellement trois types de maillons et les porteurs de chaînes sont les radicaux libres $\text{C}_4\text{H}_9\cdot$, $\text{C}_2\text{H}_5\cdot$, $\text{CH}_3\cdot$ et $\text{H}\cdot$:



La terminaison des chaînes implique surtout la destruction deux à deux des radicaux libres $\text{CH}_3\cdot$ et $\text{C}_2\text{H}_5\cdot$:



Dans nos conditions expérimentales, le processus réversible éventuel d'isomérisation des radicaux libres $\text{C}_4\text{H}_9\cdot$:



paraît suffisamment lent pour pouvoir être négligé devant les processus de propagation des chaînes de pyrolyse du butane.

II - ACCELERATION OU INHIBITION, PAR DES CORPS HYDROGENES, DE LA PYROLYSE DU BUTANE NORMAL.

L'expérience montre que :

- l'hydrogène sulfuré (H_2S) accélère les réactions (A) et (B) et, au contraire, inhibe la réaction (C) de pyrolyse du butane ;
- le propylène (C_3H_6) inhibe fortement les trois réactions primaires principales de décomposition du butane.

Ces effets peuvent s'expliquer à l'aide d'un mécanisme, qui généralise, au cas du butane, le schéma ($\mu\text{H}, \text{YH}$) déjà proposé au laboratoire pour interpréter l'influence accélératrice ou inhibitrice de corps hydrogénés YH sur la pyrolyse de substances organiques μH (néopentane et éthane par exemple) à une seule équation stœchiométrique principale,

en particulier :

- l'effet accélérateur de $\underline{\text{H}_2\text{S}}$ sur la pyrolyse du néopentane :

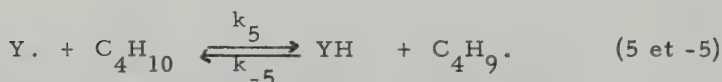
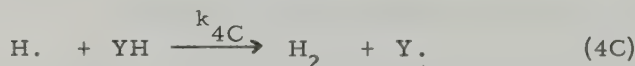
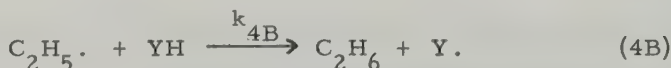
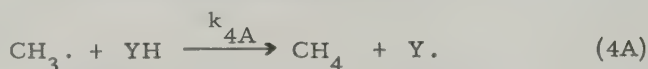


- l'effet inhibiteur de $\underline{\text{H}_2\text{S}}$ sur la décomposition de l'éthane :

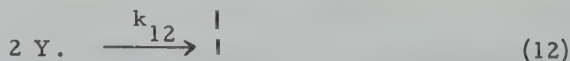
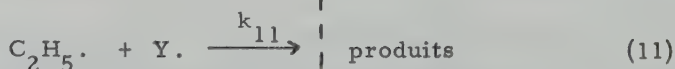


- l'effet inhibiteur de $\underline{\text{C}_3\text{H}_6}$ sur la pyrolyse du néopentane et sur celle de l'éthane.

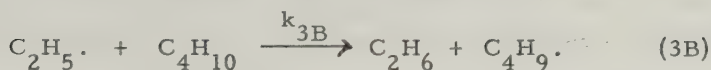
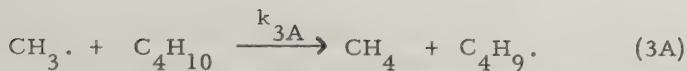
Etendu au cas du butane, ce mécanisme suppose essentiellement que la présence du corps hydrogéné YH (H_2S ou C_3H_6) fait apparaître de nouveaux processus de propagation :



et de nouveaux processus de terminaison des chaînes faisant intervenir les radicaux libres Y. ($\text{HS}\cdot$ ou $\text{C}_3\text{H}_5\cdot$) :



Dans les réactions (A) et (B) de pyrolyse du butane (et dans la décomposition du néopentane), les processus de propagation qui règlent les vitesses de ces réactions sont respectivement :

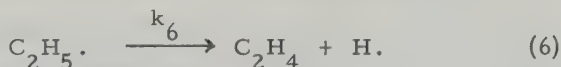


c'est-à-dire des processus du type :



Dès lors, H₂S accélère les réactions (A) et (B) de pyrolyse du butane (et la décomposition du néopentane), à condition que le radical libre HS. (Y.) soit plus réactif que les radicaux libres CH₃. et C₂H₅. vis à vis du butane (et que le radical libre CH₃. vis à vis du néopentane).

Au contraire, dans la réaction (C) de pyrolyse du butane (et dans la décomposition de l'éthane), c'est le processus :



c'est-à-dire un processus du type :



qui impose la vitesse de propagation des chaînes.

Ceci permet d'expliquer que H₂S inhibe la réaction (C) de pyrolyse du butane (et la décomposition de l'éthane).

L'effet inhibiteur important du propylène sur les trois réactions (A), (B) et (C) de pyrolyse du butane tient essentiellement au fait qu'en présence de propylène, il se forme (par abstraction radicalaire d'un atome H porté par le C en α de la double liaison) des radicaux libres allyle (Y.), stabilisés par résonance, donc peu réactifs vis à vis du butane.

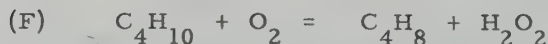
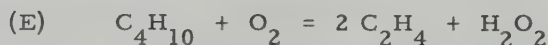
Au contraire, l'éthylène, qui ne peut pas conduire à la formation d'un radical libre stabilisé par résonance, n'a qu'une faible influence cinétique sur la pyrolyse du butane.

La présence de l'oléfine (propylène ou éthylène) fait également apparaître des processus d'addition de radicaux libres à l'alcène (et des processus subséquents) ; mais ces processus ne conduisent pas à un effet inhibiteur important de la décomposition thermique du butane.

Etant donné l'importance de l'influence inhibitrice du propylène, cet alcène peut être considéré comme le principal produit moléculaire responsable de l'allure auto-inhibée de la pyrolyse du butane.

III - INFLUENCE COMPLEXE DE L'OXYGENE SUR LA PYROLYSE DU BUTANE NORMAL.

La présence de faibles quantités d'oxygène (environ 1 %) dans le butane provoque l'apparition de réactions d'oxydation de cet alcane, qui, à l'instant initial, sont essentiellement les suivantes :



En outre, la présence d'oxygène modifie les importances relatives des trois réactions primaires principales (A), (B) et (C) de décomposition du butane ; elle augmente l'importance relative de la réaction (A) de déméthanisation.

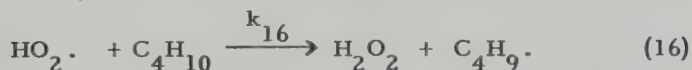
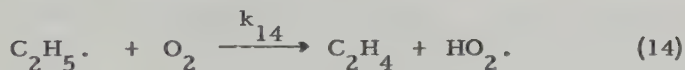
Par ailleurs, l'étude cinétique montre que, selon les conditions expérimentales, en particulier de parois des réacteurs, la vitesse initiale de décomposition du butane est augmentée ou diminuée, parfois

considérablement, par des traces d'oxygène. Ainsi, dans un réacteur de faible rapport s/v, l'oxygène accélère la pyrolyse du butane à ses débuts ; cet effet accélérateur diminue quand le rapport s/v augmente ou lorsqu'on dépose un film de PbO sur les parois. Dans un réacteur garni ($s/v \simeq 10,5 \text{ cm}^{-1}$) et traité à PbO, l'oxygène permet d'inhiber presque complètement la décomposition du butane. Comme dans le cas d'autres hydrocarbures saturés (éthane, propane, isobutane, isopentane), ces résultats expérimentaux relatifs au butane mettent donc en évidence le double rôle (accélérateur et inhibiteur) de l'oxygène sur la décomposition de l'alcane.

On note également que les parois ont une influence inhibitrice sur la consommation de l'oxygène.

Tous ces faits s'interprètent en supposant qu'à côté des processus de décomposition du butane (cf. I), l'oxygène fait apparaître :

- de nouveaux processus de propagation (d'oxydation), à savoir essentiellement :



qui, compte tenu du processus (2p), rendent compte des réactions primaires principales d'oxydation (E) et (F) :

- un nouveau processus d'initiation essentiellement homogène :



qui traduit le rôle accélérateur de l'oxygène sur la décomposition du butane ;

- de nouveaux processus de terminaison des chaînes, en partie au moins hétérogènes (destruction de radicaux libres HO_2 aux parois), qui traduisent le rôle inhibiteur de l'oxygène sur la décomposition du butane et qui permettent de comprendre l'influence inhibitrice des parois sur la réaction globale complexe (décomposition et oxydation) du butane additionné de petites quantités d'oxygène.

* *

Au total, grâce à la technique moderne d'analyse des gaz par chromatographie et grâce aux théories sur les réactions radicalaires en chaînes, il est possible d'élucider les mécanismes complexes d'accélération ou d'inhibition de la pyrolyse du butane normal par des corps hydrogénés (H_2S , C_3H_6) ou par l'oxygène en faible concentration.

-:-:-:-:-

A N N E X E S

Annexe I

METHODES EXPERIMENTALES

A - PREPARATION ET STOCKAGE DU BUTANE NORMAL PUR.

Le butane utilisé est fourni par la "Phillips Petroleum Company" (qualité "research grade"). Il contient comme impuretés des traces d'isobutane et de propane.

La purification consiste en un dégazage soigneux (élimination de l'oxygène) par pompage sur une faible quantité de phase solide condensée dans l'air liquide, suivi d'une distillation sous vide de pompe à diffusion entre -80°C (mélange acétone, carboglace) et -180°C (air liquide). Cette opération dure environ deux heures pour une dizaine de cm^3 de butane. Le butane est ensuite stocké dans un ballon sous une pression inférieure à la pression atmosphérique.

B - UNITE DE PYROLYSE ET DE MESURE.

Le montage utilisé est le même que ceux employés précédemment pour l'étude de l'éthane (⁶), de l'isopentane (⁴) et de l'isobutane (⁵).

C - REALISATION DES GARNISSAGES ET TRAITEMENTS DES REACTEURS.

1 - Garnissage

Les garnissages sont réalisés en tubes de "PYREX" (de 5 mm de diamètre extérieur). Les tubes sont rincés à l'alcool puis

séchés, avant d'être découpés en morceaux de 3 cm de longueur que l'on borde aux deux extrémités.

2 - Traitement à PbO

Le réacteur garni est rempli d'une solution de $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$. Après agitation, le réacteur est vidé puis séché à l'étuve et à la pompe à palettes. Il est ensuite placé dans le four à 500°C et les vapeurs sont évacuées à la pompe à palettes, puis à la pompe à diffusion. Le pompage doit durer plusieurs jours avant que l'on commence la première manipulation. Un certain nombre de manipulations sont ensuite nécessaires avant que l'on obtienne des résultats reproductibles.

D - ANALYSES CHROMATOGRAPHIQUES.

Au moment de la prise d'échantillon, on détend rapidement le contenu du réacteur dans une ampoule à "by-pass" préalablement vidée. Le mélange gazeux est ainsi trempé.

1 - Analyse des hydrocarbures

Les hydrocarbures ont été analysés sur trois différents montages de façon à obtenir une séparation complète et adaptée au mélange à étudier.

- Dans le cas de la pyrolyse du butane pur, en présence de propylène et en présence de traces d'oxygène, nous avons utilisé un appareil PERKIN-ELMER F 6/4, équipé d'un détecteur à ionisation de flamme d'hydrogène. Le gaz porteur est l'azote R. La température du four est de 21°C.

Les caractéristiques de la colonne sont :

longueur : 15 mètres ; diamètre intérieur : 4 mm ; RILSAN ; phase

stationnaire : Firebrick (42-60 ASTM) imprégné d'hexadécane (25 % en poids) .

Les hydrocarbures apparaissent dans l'ordre suivant :

CH_4 , C_2H_4 , C_2H_6 , C_3H_6 , C_3H_8 , i- C_4H_8 , l- C_4H_8 , n- C_4H_{10} , 2- C_4H_8

Cette colonne ne sépare pas l- C_4H_8 , iso- C_4H_8 et 1,3- C_4H_6

- Dans le cas de la pyrolyse du butane en présence d'éthylène, en parallèle avec le chromatographe précédent, nous avons utilisé un appareil AEROGRAPH 1200 équipé d'un détecteur à ionisation de flamme. Le gaz porteur est l'azote R. La température du four est de 30°C.

Les caractéristiques de la colonne sont :

longueur : 1,5 mètre ; phase stationnaire : gel de silice imprégné de T.T.P..

Les hydrocarbures apparaissent dans l'ordre suivant :

CH_4 , C_2H_6 , C_2H_4 .

- Enfin, dans le cas de la pyrolyse du butane en présence d'hydrogène sulfuré, nous avons utilisé l'appareil AEROGRAPH 1200 avec une colonne dont les caractéristiques sont :

longueur : 2 mètres ; diamètre intérieur : 4 mm ; cuivre ; phase stationnaire : Porapak Q 60-80 mesh.

Les hydrocarbures apparaissent dans l'ordre suivant :

CH_4 , C_2H_4 , C_2H_6 , C_3H_6 .

2 - Analyse des autres gaz

- L'hydrogène est dosé sur un appareil PERKIN-ELMER F 6/3 à thermistances. La colonne de 2 m de longueur, est garnie de

charbon actif. Le four est à 30°C.

Pour l'hydrogène, le gaz porteur est l'azote R.

- En prenant l'hydrogène comme gaz vecteur, on sépare, avec cette même colonne CO et CO₂.

- L'oxygène est dosé sur un autre appareil PERKIN-ELMER F 6/3 à thermistances. On utilise une colonne de 2 m, en cuivre, garnie de tamis moléculaire (25 AFNOR). Le four est à 37°C et le gaz porteur est l'hydrogène. Cette colonne permet d'avoir : O₂, N₂, CH₄, CO.

-:-:-:-:-

Annexe II

CORRECTIONS

A - CORRECTION D'ESPACE MORT.

L'"espace mort" est le volume des canalisations et du manomètre reliés directement au réacteur, mais qui n'est pas porté à la température T du four. Le gaz qui y est contenu ne réagit pas et de ce fait, l'augmentation de pression lue dp_1 est inférieure à celle, dp , théorique. Une correction est donc nécessaire.

a) Correction manométrique

La formule reliant dp_1 et dp est la suivante $\left[\left(\begin{smallmatrix} 4 \\ \end{smallmatrix} \right) : \text{"Thèse de doctorat"} \right]$:

$$\frac{dp}{dp_1} = 1 + \frac{T}{T_o V} \left(v + \frac{s \pi_o \rho_{Hg}}{2 \rho'} \right)$$

où :

dp = augmentation de pression théorique .

dp_1 = augmentation de pression lue .

T = température du four en °K .

T_o = température ambiante en °K .

V = volume du réacteur, intérieur au four, en cm^3 .

v = volume de l'espace mort en cm^3 .

s = section du manomètre en cm^2 .

π_o = pression initiale en cm Hg .

ρ_{Hg} = masse spécifique du mercure
 ρ' = masse spécifique du liquide manométrique } mêmes unités .

La correction manométrique peut être importante, surtout pour des réacteurs garnis (jusqu'à 20 %). Toutes nos vitesses initiales manométriques ont été corrigées.

b) Correction analytique

Un calcul analogue donne ⁽⁴⁾ :

$$\frac{\Delta N}{\Delta N_1} = 1 + \frac{v'}{v} \frac{T}{T_0}$$

ΔN = fraction des molécules qui seraient pyrolysées s'il n'y avait pas d'espace mort.

ΔN_1 = fraction effectivement pyrolysée.

v' = volume mort "analytique" ($v' < v$).

La correction est faible (de 2 à 3 %). Nous n'en avons pas tenu compte.

B - CORRECTION DE "COMPRESSION".

Le manomètre à phtalate de butyle utilisé est un appareil différentiel : on commence par afficher une pression initiale P_0 dans les deux branches du manomètre ; pour que le Δp_1 lu soit correct il faut que la pression P_0 de la branche de référence (reliée à un volume "tampon" V_1) reste constante. Ce n'est plus exactement le cas quand les dénivellations sont importantes : la pression dans la branche de référence augmente, ce qui donne une valeur Δp_1 lue inférieure à la valeur théorique Δp .

La correction est donnée par la formule suivante :

$$\Delta p - \Delta p_1 = 13,6 \cdot P_0 \cdot \frac{\Delta p_1 \cdot s}{20 \cdot V_1}$$

où

s = section du manomètre, en cm^2 .

Δp et Δp_I sont exprimés en mm phtalate

et P_o en mm Hg.

On a tenu compte de cette correction pour les Δp_1 élevés.

$$-\frac{1}{2} - \frac{1}{2} - \frac{1}{2} - \frac{1}{2} - \frac{1}{2} - \frac{1}{2} - \frac{1}{2} -$$

Annexe III

SUR LE MECANISME DE PYROLYSE DU BUTANE PUR

A - ETATS QUASI-STATIONNAIRES ET HYPOTHESE DES CHAINES LONGUES.

Dans ce mémoire, pour calculer les vitesses initiales d'apparition des produits et la vitesse globale de décomposition du butane, à partir du mécanisme radicalaire, nous avons admis, d'une part, la quasi-stationnarité des concentrations radicalaires, d'autre part, le fait que les chaînes sont longues. Il convient de vérifier la validité de ces hypothèses.

1 - Hypothèse des états quasi-stationnaires

Cette hypothèse suppose que la vitesse d'apparition des radicaux libres est égale à leur vitesse de disparition.

Une telle hypothèse ne peut s'appliquer aux tous premiers instants de la réaction, tant que dure ce qu'on appelle la "période d'induction", puisqu'alors, les concentrations radicalaires croissent de leur valeur initiale (généralement zéro) jusqu'à leur valeur stationnaire. Pour que cette approximation soit applicable au calcul des vitesses initiales de pyrolyse d'alcanes, il faut que la période d'induction soit courte. C'est généralement le cas, puisque les constantes de vitesse de destruction des radicaux sont grandes par rapport aux constantes de vitesse de décomposition de l'hydrocarbure et que, par conséquent, une concentration pseudo-stationnaire faible des radicaux est vite atteinte.

A partir d'un mécanisme radicalaire de pyrolyse du butane pur proche de celui que nous proposons ici, et en utilisant des valeurs de constantes de vitesse voisines de celles indiquées dans l'annexe III B, BLAKEMORE et CORCORAN (⁵⁸) ont trouvé une période d'induction de l'ordre de 2.10^{-3} s, ce qui justifie pleinement l'emploi de l'approximation des états quasi-stationnaires dans le calcul de la vitesse initiale de décomposition thermique du butane pur.

2 - Hypothèse des chaînes longues

Dans l'hypothèse de chaînes longues, l'approximation consiste à négliger les vitesses des processus d'initiation et de terminaison des chaînes devant la vitesse des processus de propagation. L'ampleur de cette approximation est directement liée à la longueur des chaînes.*

Dans le cas de la pyrolyse du butane vers 500°C, la longueur des chaînes est de l'ordre de 50 à 100 unités (⁴³) (⁶⁴), ce qui justifie l'emploi d'une telle approximation.

En pratique, ces approximations conduisent aux équations suivantes :

$$k_{2s}(s - C_4H_9.) = k_{3A}(CH_3.)(C_4H_{10})_o$$

$$k_{2p}(p - C_4H_9.) = k_{3B}(C_2H_5.)(C_4H_{10})_o + k_6(C_2H_5.)$$

$$k_6(C_2H_5.) = k_{3C}(H.)(C_4H_{10})_o$$

$$k_{1i}(p - C_4H_9.) + k_{2p}(p - C_4H_9.) = k_{3'A}(CH_3.)(C_4H_{10})_o + k_{3'B}(C_2H_5.)(C_4H_{10})_o + k_{3'C}(H.)(C_4H_{10})_o + k_{-1}(s - C_4H_9.)$$

* Rappelons que la longueur des chaînes est définie par le rapport de la vitesse globale de pyrolyse à la vitesse d'initiation des chaînes.

$$k_{-i}(s - C_4H_9.) + k_{2s}(s - C_4H_9.) = k_{3''A}(CH_3.)(C_4H_{10})_o \\ + k_{3''B}(C_2H_5.)(C_4H_{10})_o + k_{3''C}(H.)(C_4H_{10})_o + k_i(p - C_4H_9.)$$

qui seront employées par la suite pour calculer le rapport des concentrations radicalaires (cf. annexe III B).

B - CALCUL DES CONCENTRATIONS RADICALAIRES.

En admettant l'approximation des états quasi-stationnaires et en supposant les chaînes longues, il est possible, à partir seulement des processus de propagation tirés du mécanisme proposé dans la première partie, d'évaluer le rapport des concentrations des radicaux porteurs de chaînes en fonction des constantes de vitesse des processus élémentaires.

En négligeant l'isomérisation des radicaux $C_4H_9.$ et en supposant :

$$\frac{k_{3'A}}{k_{3''A}} = \frac{k_{3'B}}{k_{3''B}} = \frac{k_{3'C}}{k_{3''C}}$$

ces rapports s'écrivent :

$$\frac{(H.)}{(C_2H_5.)} = \frac{k_6}{k_{3C}(C_4H_{10})_o} \\ \frac{(CH_3.)}{(C_2H_5.)} = \frac{k_{3''A}}{k_{3'A}} \frac{k_{3B}(C_4H_{10})_o + k_6}{k_{3A}(C_4H_{10})_o} \\ \frac{(CH_3.)}{(s - C_4H_9.)} = \frac{k_{2s}}{k_{3A}(C_4H_{10})_o} \\ \frac{(C_2H_5.)}{(p - C_4H_9.)} = \frac{k_{2p}}{k_{3B}(C_4H_{10})_o + k_6}$$

$$\frac{(p - C_4H_9.)}{(s - C_4H_9.)} = \frac{k_{2s}}{k_{2p}} \cdot \frac{k_{3'A}}{k_{3''A}}$$

En utilisant les valeurs suivantes de la littérature :

$$k_{2s} = 10^{13} e^{-24500/RT} \quad (56)$$

$$k_{3A} = 10^{11} e^{-8300/RT} \quad (56)$$

$$k_{2p} = 10^{13} e^{-26000/RT} \quad (56)$$

$$k_{3B} = 5,9 \cdot 10^{11} e^{-15200/RT} \quad (43)$$

$$k'_6 = 10^{13} e^{-40000/RT} \quad (43)$$

$$k_{3C} = 10^{14} e^{-8000/RT} \quad (57)$$

et en remarquant que :

$$\frac{k_{3'A}}{k_{3''A}} = \frac{V_o C_2H_6 + V_o H_2}{V_o CH_4}$$

à 500°C pour une pression initiale $P_o = 50$ mm Hg, on obtient les valeurs suivantes des rapports de concentrations radicalaires :

$$\frac{(H.)}{(C_2H_5.)} < 10^{-4}$$

$$\frac{(CH_3.)}{(s - C_4H_9.)} = 10^{3,5}$$

$$\frac{(C_2H_5.)}{(p - C_4H_9.)} > 10^{3,8}$$

$$\frac{(p - C_4H_9.)}{(s - C_4H_9.)} = 1$$

$$\frac{(\text{CH}_3\cdot)}{(\text{C}_2\text{H}_5\cdot)} < 10^{-0,3}$$

Etant donné la précision (une ou deux puissance de 10) avec laquelle sont connues les constantes de vitesse, de telles évaluations peuvent seulement donner un ordre de grandeur des concentrations radicalaires dans le milieu pyrolytique. Ainsi, il paraît évident que les radicaux $\text{H}\cdot$ et $\text{C}_4\text{H}_9\cdot$ sont en quantité stationnaire négligeable devant $(\text{CH}_3\cdot)$ et $(\text{C}_2\text{H}_5\cdot)$, mais il n'est pas possible de conclure d'après ce seul calcul sur les concentrations relatives des radicaux $\text{CH}_3\cdot$ et $\text{C}_2\text{H}_5\cdot$.

---:---:---:---:---

Annexe IV

SUR LE MECANISME DE PYROLYSE DU BUTANE EN PRESENCE D'UNE SUBSTANCE YH

A - RAPPORTS DES CONCENTRATIONS RADICALAIRES.

La présence d'une substance à hydrogène mobile YH dans la pyrolyse du butane implique un certain nombre de nouveaux processus élémentaires de propagation (cf. 2ème partie) faisant intervenir le radical libre Y..

En supposant les chaînes longues, l'approximation des états quasi-stationnaires, appliquée au mécanisme de pyrolyse du butane en présence de YH, permet d'écrire six relations entre les concentrations stationnaires de radicaux porteurs de chaînes dont cinq seulement sont indépendantes :

$$k_{2s}(s - C_4H_9\cdot) = k_{3A}(CH_3\cdot)(C_4H_{10})_o + k_{4A}(CH_3\cdot)(YH)_o$$

$$k_{2p}(p - C_4H_9\cdot) = k_{3R}(C_2H_5\cdot)(C_4H_{10})_o + k_{4B}(C_2H_5\cdot)(YH)_o \\ + k_6(C_2H_5\cdot)$$

$$k_6(C_2H_5\cdot) = k_{3C}(H\cdot)(C_4H_{10})_o + k_{4C}(H\cdot)(YH)_o$$

$$k_{2p}(p - C_4H_9\cdot) + k_{-5'}(p - C_4H_9\cdot)(YH)_o = k_{3'A}(CH_3\cdot)(C_4H_{10})_o \\ + k_{3'B}(C_2H_5\cdot)(C_4H_{10})_o + k_{3'C}(H\cdot)(C_4H_{10})_o \\ + k_{5'}(Y\cdot)(C_4H_{10})_o$$

$$\begin{aligned}
 k_{2s}(s - C_4H_9.) + k_{-5''}(s - C_4H_9.)(YH)_o &= k_{3''A}(CH_3.)(C_4H_{10})_o \\
 &+ k_{3''B}(C_2H_5.)(C_4H_{10})_o + k_{3''C}(H.)(C_4H_{10})_o \\
 &+ k_{5''}(Y.)(C_4H_{10})_o
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 k_{4A}(CH_3.)(YH)_o + k_{4B}(C_2H_5.)(YH)_o + k_{4C}(H.)(YH)_o + k_{-5'}(p - C_4H_9.)(YH)_o \\
 + k_{-5''}(s - C_4H_9.)(YH)_o = (k_{5'} + k_{5''})(Y.)(C_4H_{10})_o
 \end{aligned}$$

Ces relations permettent de calculer simplement les rapports :

$$\begin{aligned}
 \frac{(CH_3.)_{YH}}{(s - C_4H_9.)_{YH}} &= \frac{k_{2s}}{k_{3A}(C_4H_{10})_o + k_{4A}(YH)_o} \\
 \frac{(C_2H_5.)_{YH}}{(p - C_4H_9.)_{YH}} &= \frac{k_{2p}}{k_{3B}(C_4H_{10})_o + k_6 + k_{4B}(YH)_o} \\
 \frac{(H.)_{YH}}{(C_2H_5.)_{YH}} &= \frac{k_6}{k_{3C}(C_4H_{10})_o + k_{4C}(YH)_o}
 \end{aligned}$$

En admettant, de plus, comme dans le cas de la pyrolyse du butane pur (cf. 1^{ère} partie et annexe III) que :

$$\frac{k_{3'A}}{k_{3''A}} = \frac{k_{3'B}}{k_{3''B}} = \frac{k_{3'C}}{k_{3''C}} = \frac{k_{5'}}{k_{5''}}$$

on obtient également des expressions simples pour les rapports :

$$\frac{(p - C_4H_9.)_{YH}}{(s - C_4H_9.)_{YH}} = \frac{k_{3'A}}{k_{3''A}} \cdot \frac{k_{2s} + k_{-5''}(YH)_o}{k_{2p} + k_{-5'}(YH)_o}$$

$$\frac{(\text{CH}_3\cdot)_{\text{YH}}}{(\text{C}_2\text{H}_5\cdot)_{\text{YH}}} = \frac{k_{3''}\text{A}}{k_{3'}\text{A}} \cdot \frac{k_{2\text{p}} + k_{-5'}(\text{YH})_0}{k_{2\text{s}} + k_{-5''}(\text{YH})_0} \cdot \frac{k_{2\text{s}}}{k_{2\text{p}}} \cdot \frac{k_{3\text{B}}(\text{C}_4\text{H}_{10})_0 + k_6 + k_{4\text{B}}(\text{YH})_0}{k_{3\text{A}}(\text{C}_4\text{H}_{10})_0 + k_{4\text{A}}(\text{YH})_0}$$

Ces rapports, associés aux rapports des concentrations stationnaires des radicaux porteurs de chaînes dans la décomposition du butane pur (cf. annexe III), permettent de définir tous les rapports du type $\frac{(\text{R}\cdot)_{\text{YH}}}{(\text{R}\cdot)}$ en fonction de l'un d'eux.

Ainsi :

$$\frac{(\text{CH}_3\cdot)_{\text{YH}}}{(\text{CH}_3\cdot)} = \frac{(\text{CH}_3\cdot)_{\text{YH}}}{(\text{C}_2\text{H}_5\cdot)_{\text{YH}}} \cdot \frac{(\text{C}_2\text{H}_5\cdot)_{\text{YH}}}{(\text{C}_2\text{H}_5\cdot)} \cdot \frac{(\text{C}_2\text{H}_5\cdot)}{(\text{CH}_3\cdot)}$$

ce qui permet d'exprimer $\frac{(\text{CH}_3\cdot)_{\text{YH}}}{(\text{CH}_3\cdot)}$ en fonction de $\frac{(\text{C}_2\text{H}_5\cdot)_{\text{YH}}}{(\text{C}_2\text{H}_5\cdot)}$:

$$\frac{(\text{CH}_3\cdot)_{\text{YH}}}{(\text{CH}_3\cdot)} = \frac{1 + \frac{k_{-5'}}{k_{2\text{p}}}(\text{YH})_0}{1 + \frac{k_{-5''}}{k_{2\text{s}}}(\text{YH})_0} \cdot \frac{k_{3\text{B}}(\text{C}_4\text{H}_{10})_0 + k_6 + k_{4\text{B}}(\text{YH})_0}{k_{3\text{B}}(\text{C}_4\text{H}_{10})_0 + k_6} \cdot$$

$$\frac{k_{3\text{A}}(\text{C}_4\text{H}_{10})_0}{k_{3\text{A}}(\text{C}_4\text{H}_{10})_0 + k_{4\text{A}}(\text{YH})_0} \cdot \frac{(\text{C}_2\text{H}_5\cdot)_{\text{YH}}}{(\text{C}_2\text{H}_5\cdot)}$$

B - ACCELERATION OU INHIBITION PAR YH DES REACTIONS DE DECOMPOSITION DU BUTANE.

Les vitesses initiales des réactions (A), (B) et (C) de décomposition du butane, sont définies par :

$$A_{\text{V}_0} = v_{\text{O}}^{\text{CH}_4} = v_{\text{O}}^{\text{C}_3\text{H}_6}$$

$$B^V_o = v_o^{C_2H_6}$$

$$C^V_o = v_o^{H_2}$$

En l'absence de YH :

$$A^V_o = k_{3A}(C_4H_{10})_o(CH_3.)$$

$$B^V_o = k_{3B}(C_4H_{10})_o(C_2H_5.)$$

$$C^V_o = k_6(C_2H_5.)$$

En présence de YH :

$$(A^V_o)_{YH} = k_{3A}(C_4H_{10})_o(CH_3.)_{YH} + k_{4A}(YH)_o(CH_3.)_{YH}$$

$$(B^V_o)_{YH} = k_{3B}(C_4H_{10})_o(C_2H_5.)_{YH} + k_{4B}(YH)_o(C_2H_5.)_{YH}$$

$$(C^V_o)_{YH} = k_6(C_2H_5.)_{YH}$$

Les rapports des vitesses initiales, en présence et en l'absence de YH, des réactions (A), (B) et (C) s'écrivent :

$$- \frac{(A^V_o)_{YH}}{A^V_o} = \left[1 + \frac{k_{4A}(YH)_o}{k_{3A}(C_4H_{10})_o} \right] \frac{(CH_3.)_{YH}}{(CH_3.)}$$

soit encore d'après l'expression de

$$\frac{(CH_3.)_{YH}}{(CH_3.)} \text{ en fonction de } \frac{(C_2H_5.)_{YH}}{(C_2H_5.)}$$

$$\frac{(A^V_o)_{YH}}{A^V_o} = \frac{1 + \frac{k_{-5'}}{k_{2p}}(YH)_o}{1 + \frac{k_{-5''}}{k_{2s}}(YH)_o} \left[1 + \frac{k_{4B}(YH)_o}{k_{3B}(C_4H_{10})_o + k_6} \right] \frac{(C_2H_5.)_{YH}}{(C_2H_5.)}$$

$$\begin{aligned}
 - \frac{(B^V_o)_{YH}}{B^V_o} &= \left[1 + \frac{k_{4B}(YH)_o}{k_{3B}(C_4H_{10})_o} \right] \frac{(C_2H_5\cdot)_{YH}}{(C_2H_5\cdot)} \\
 - \frac{(C^V_o)_{YH}}{C^V_o} &= \frac{(C_2H_5\cdot)_{YH}}{(C_2H_5\cdot)}
 \end{aligned}$$

Ces rapports permettent de définir l'influence de YH sur les réactions (A) et (B) connaissant le comportement du rapport

$$\frac{(C_2H_5\cdot)_{YH}}{(C_2H_5\cdot)}$$

ou de la réaction (C) en présence de YH (cf. 2ème partie).

-:-:-:-:-

Annexe V

DOSAGE DES PRODUITS OXYGENES DANS LA PYROLYSE DU BUTANE EN PRESENCE D'OXYGENE

L'oxydation des hydrocarbures peut conduire à un certain nombre de produits :
composés organiques oxygénés (alcools, aldéhydes, cétones, peroxydes), CO , CO_2 , H_2O_2 , H_2O et éthyléniques.

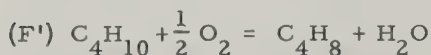
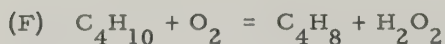
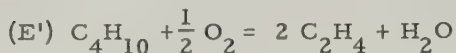
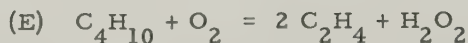
La proportion de chacun de ces produits d'oxydation dépend du pourcentage initial en oxygène.

Du point de vue expérimental, nous n'avons pas repris le dosage systématique des composés organiques oxygénés. Pour ce faire, il eût fallu un montage dynamique permettant d'obtenir une accumulation de produits de pyrolyse suivie d'une analyse chimique.

Ce travail a été fait par d'autres auteurs ⁽¹⁾ qui ont étudié des mélanges butane et oxygène dans des conditions expérimentales proches des nôtres et ont comparé les résultats obtenus avec un montage statique à ceux obtenus dans un appareillage dynamique. Au cours de ces expériences, ils n'ont pas dosé de composés organiques oxygénés en quantité notable.

Ces mêmes auteurs ⁽¹⁾ n'ont pu mettre en évidence la formation de CO . Nous avons confirmé ce résultat en dosant par chromatographie gazeuse CO et CO_2 . La figure 30 montre que CO se forme en quantité négligeable ; de plus, comme CO_2 apparaît à une vitesse environ quatre fois plus lente que CO , ces produits ne peuvent rendre compte de la consommation d'oxygène (fig. 30-B).

Dans ces conditions, parmi les réactions possibles d'oxydation du butane, il reste seulement :



Nous avons essayé de doser l'eau oxygénée en utilisant une méthode chimique très sensible, par le périodate (³⁶). Même en évitant le contact des graisses et en traitant le réacteur selon la méthode de GIGUERE (³⁷), nous n'avons pu mettre en évidence H_2O_2 . Ceci peut tenir au fait qu'opérant à partir d'un système statique, nous ne pouvons doser suffisamment vite H_2O_2 et éviter sa décomposition hétérogène à la sortie du réacteur.

C'est pourquoi nous avons été obligés d'utiliser une méthode indirecte pour choisir entre les stoechiométries conduisant à l'eau et celles conduisant à l'eau oxygénée. Le calcul de α_o , tel qu'il a été exposé dans la 3ème partie, permet de penser que dans les conditions de nos expériences, il se forme préférentiellement de l'eau oxygénée. Ce résultat n'a rien d'anormal, car il semble qu'à cette température (500°C environ) et à faible pression, l'eau oxygénée ait une durée de vie suffisamment longue (²⁴). Par ailleurs, la décomposition à haute température de H_2O_2 étant essentiellement homogène (³⁷) (³⁸), on explique pourquoi le rapport α_o varie peu avec la nature des parois du réacteur.

-:-:-:-:-

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- (¹) APPLEBY (W.G.), AVERY (W.H.), MEERBOTT (W.K.) et SARTOR (A.F.) - J. Am. Chem. Soc., 75, 1809 (1953).
- (²) MARTIN (R.), NICLAUSE (M.) et DZIERZYNSKI (M.) - C.R. Acad. Sc., Paris, 254, 1786 (1962).
 MARTIN (R.) - Thèse de Doctorat, Nancy (1962).
 MARTIN (R.), DZIERZYNSKI (M.) et NICLAUSE (M.) - J. Chimie Phys., 61, 286 et 790 (1964).
 MARTIN (R.) et NICLAUSE (M.) - J. Chimie Phys., 61, 802 (1964).
- (³) NICLAUSE (M.), MARTIN (R.), COMBES (A.) et DZIERZYNSKI (M.) - Communication au Symposium "The kinetics of pyrolytic reactions", Ottawa (Canada), 9-11 sept. 1964, Can. J. Chem., 43, 1120 (1965).
- (⁴) COMBES (A.), MARTIN (R.) et NICLAUSE (M.) - C.R. Acad. Sc., Paris, 260, 1991 (1965).
 COMBES (A.) - Thèse de Doctorat, Nancy (1965).
 COMBES (A.), MARTIN (R.), DZIERZYNSKI (M.) et NICLAUSE (M.) - J. Chimie Phys., 64, 869 (1967).
- (⁵) FUSY (J.), MARTIN (R.), DZIERZYNSKI (M.) et NICLAUSE (M.) - Bull. Soc. Chim. Fr., 3783 (1966).
 FUSY (J.) - Thèse de Doctorat, Nancy (1966).
- (⁶) SCACCHI (G.) - Thèse de Doctorat, Nancy (1969).
- (⁷) GOLDFINGER (P.), LETORT (M.) et NICLAUSE (M.) - Volume commémoratif Victor Henri, p. 283, Desoer, Liège (1948).
- (⁸) Cf. par ex. LEWIS (B.) et VON ELBE (G.) - "Combustion, flames and explosions of gases", Acad. Press, New-York, 2ème éd. (1961).
- (⁹) SHARMA (R.K.) et BARDWELL (J.) - Combustion and flame - 2, n° 1, 106 (1965).

- (¹⁰) UBBELOHDE (A.R.) - Proc. Roy. Soc., A 152, 354 (1935).
- (¹¹) CULLIS (C.F.) et HINSHELWOOD (C.N.) - Disc. Farad. Soc., 2, 117 (1947).
- (¹²) WALSH (A.D.) - Trans. Farad. Soc., 42, 269 (1946).
- (¹³) NORRISH (R.G.W.) - Proc. Roy. Soc., A 150, 36 (1935).
- (¹⁴) NORRISH (R.G.W.) - Disc. Farad. Soc., 10, 269 (1951).
- (¹⁵) AVRAMENKO (L.I.) et KOLESNIKOVA (R.V.) - Bull. Acad. Sc. U.R.S.S., Section Chimie, 10, 1192 (1958).
- (¹⁶) NALBANDYAN (A.B.) - C.R. (Doklady), Acad. Sc. U.R.S.S., 66, 413 (1949).
- (¹⁷) FINKENSTEIN (A.) et NOYES (W.A.Jr) - Disc. Farad. Soc., 14, 76 (1953).
- (¹⁸) SEMENOV (M.N.) - "Some problems of chemical kinetics and reactivity", trad. par BRADLEY, Pergamon Press, New-York (1958-59).
- (¹⁹) KNOX (J.H.) - Trans. Farad. Soc., 56, 1225 (1960).
- (²⁰) KNOX (J.H.) et NORRISH (R.G.W.) - Proc. Roy. Soc., A 221, 151 (1954).
- (²¹) GRAY (J.A.) - J. Chem. Soc., 3150 (1952).
- (²²) ZEELLENBERG (A.D.) et BICKEL (A.F.) - J. Chem. Soc., 4014 (1961).
- (²³) KNOX (J.H.) - Trans. Farad. Soc., 55, 1362 (1959).
- (²⁴) SAMPSON (R.J.) - J. Chem. Soc., 5095 (1963).
- (²⁵) SAMPSON (R.J.) - Communication au Symposium "Oxidation in organic chemistry", Manchester (mars 1965).

- (²⁶) BENSON (S.W.) - J. Am. Chem. Soc., 87, 972 (1965).
- (²⁷) KNOX (J.H.) et TURNER (J.M.C.) - J. Chem. Soc., 3491 (1965).
- (²⁸) KARMILOVA (L.V.), ENIKOLOPYAN (N.S.) et NALBANDJAN (A.B.) - J. Chim. Phys., U.R.S.S., 34, 562 (1960).
- (²⁹) BALDWIN (R.R.) et MAYOR (L.) - Trans. Farad. Soc., 56, 80 et 103 (1960).
- (³⁰) KNOX (J.H.) - Chemical Communications, 6, 108 (1965).
- (³¹) KNOX (J.H.) et WELLS (C.H.J.) - Trans. Farad. Soc., 59, 2786 et 2801 (1963).
- (³²) FALCONER (W.E.), KNOX (J.H.) et TROTMAN-DICKENSON (A.F.) - J. Chem. Soc., 782 (1961).
- (³³) SATTERFIELD (C.N.) et REID (R.C.) - J. Chem. and Engeneering data, 6, 302 (1961).
- (³⁴) MINKOFF (G.J.) et TIPPER (C.F.H.) - Chemistry of combustion reactions, Butterworths, London (1962).
- (³⁵) LAIDLER (K.J.) - Chemical kinetics, Mc Graw-Hill, New-York et Londres (1950).
- (³⁶) VIENNET (M.F.) - Diplôme d'Etudes Supérieures, Nancy (1965).
- (³⁷) GIGUERE (P.A.) et LIU (I.D.) - Can. J. Chem., 35, 283 (1957).
- (³⁸) SATTERFIELD (C.N.) et STEIN (T.W.) - J. Phys. Chem., 61, 537 (1957).
- (³⁹) HURD (C.D.) et SPENCE (L.U.) - J. Am. Chem. Soc., 51, 3353 (1929).
- (⁴⁰) PEASE (R.N.) et DURGAN (E.S.) - J. Am. Chem. Soc., 52, 1262 (1930).

- (⁴¹) STEACIE (E.W.R.) et PUDDINGTON (I.E.) - Can. J. Res.,
B 16, 411 (1938).
- (⁴²) RICE (F.O.) - J. Am. Chem. Soc., 53, 1959 (1931).
- (⁴³) PURNELL (J.H.) et QUINN (C.P.) - Proc. Roy. Soc. (London),
A 270, 267 (1962).
- (⁴⁴) SAGERT (N.H.) et LAIDLER (K.J.) - Can. J. Chem., 41, 838
(1963).
- (⁴⁵) WANG (Y.L.), RINKER (R.G.) et CORCORAN (W.H.) - I. and
E.C. Fundamentals, 2, n° 3, 161 (1963).
- (⁴⁶) PURNELL (J.H.) et QUINN (C.P.) - J. Chem. Soc., 4128 (1961).
- (⁴⁷) SANDLER (S.) et LANEWALA (M.A.) - J. Chem. and
Engeneering data, 8, 258 (1963).
- (⁴⁸) LARGE (J.F.) - Thèse de Doctorat (3ème cycle), Nancy (1968).
- (⁴⁹) KERR (J.A.) - Chem. Rev., 66, 465 (1966).
- (⁵⁰) RICE (F.O.) et POLLY (O.L.) - Trans. Farad. Soc., 35, 850
(1939).
- MAIZUS (Z.K.), MARKOVICH (V.G.) et NEIMAN (M.B.) -
Doklady Akad. Nauk S.S.S.R., 66, 1121 (1949).
- (⁵¹) ENGEL (J.), COMBE (A.), LETORT (M.) et NICLAUSE (M.) -
Bull. Soc. Chim., 1202 (1954).
Rev. Inst. Fr. Pétrole, 12, 627 (1957).
- (⁵²) QUINN (C.P.) - Symposium on the kinetics of pyrolytic reactions,
Ottawa (Canada), 9-11 sept. 1964.
- (⁵³) SAGERT (N.H.) et LAIDLER (K.J.) - Can. J. Chem., 41, 848
(1963).
- (⁵⁴) CÔME (G.M.), DZIERZYNSKI (M.), MARTIN (R.) et
NICLAUSE (M.) - C.R. Acad. Sc., Paris, 264, 548 (1967).

- (⁵⁵) GORDON (A.S.) - Communication au Symposium "The kinetics of pyrolytic reactions", Ottawa (Canada), 9-11 sept. 1964.
- (⁵⁶) STEACIE (E.W.R.) - Atomic and free radical reactions, 2nd ed., vol. 1, p. 99, Reinhold, New-York (1954).
- (⁵⁷) SCHIFF (H.I.) et STEACIE (E.W.R.) - Can. J. Chem., 29, 1 (1951).
- (⁵⁸) BLAKEMORE (J.E.) et CORCORAN (W.H.) - I. and E.C. Proc. Des. Dev., 8, 206 (1969).
- (⁵⁹) VEDENEEV (V.I.) et coll. - Kinetika i Kataliz, 9, n° 5, 979 (1968).
- (⁶⁰) TEDDER (J.M.) et WATSON (R.A.) - J. Chem. Soc., 11 (B), 1069 (1966).
- (⁶¹) BENSON (S.W.) - Thermochemical kinetics, Wiley, p. 165.
- (⁶²) Mc NESBY (J.R.), DREW (C.M.) et GORDON (A.S.) - J. Chem. Phys., 24, 1260 (1956).
GORDON (A.S.) et Mc NESBY (J.R.) - J. Chem. Phys., 33, 1882 (1960).
- (⁶³) Mc NESBY (J.R.) et GORDON (A.S.) - J. Am. Chem. Soc., 78, 3570 (1956).
- (⁶⁴) ILLES (V.) - Act. Chim. Acad. Sc. Hung., 59, 1, 35-55 (1969) et 59, 2, 229-247 (1969).
- (⁶⁵) ECHOLS (L.S.) et PEASE (R.N.) - J. Am. Chem. Soc., 61, 208 (1939).
- (⁶⁶) RICE (F.O.), JOHNSTON (W.R.) et EVERING (B.L.) - J. Am. Chem. Soc., 54, 3529 (1932).
- (⁶⁷) RICE (F.O.) et POLLY (O.L.) - J. Chem. Phys., 6, 278 (1938).

- (⁶⁸) STEACIE (E.W.R.) et FOLKINS (H.O.) - Can. J. Res., B 18, 1 (1940).
- (⁶⁹) HURD (C.D.) et AZORLOZA (J.L.) - J. Am. Chem. Soc., 73, 33 (1951).
- (⁷⁰) ECHOLS (L.S.) et PEASE (R.N.) - J. Am. Chem. Soc., 59, 766 (1937).
J. Am. Chem. Soc., 60, 1701 (1938).
J. Am. Chem. Soc., 61, 1024 (1939).
- (⁷¹) STUBBS (F.J.), INGOLD (K.U.) et HINSHELWOOD (C.N.) - Proc. Roy. Soc., A 214, 20 (1952).
STUBBS (F.J.) et HINSHELWOOD (C.N.) - Proc. Roy. Soc., A 200, 458 (1949).
Proc. Roy. Soc., A 201, 18 (1950).
Proc. Roy. Soc., A 224, 283 (1954).
INGOLD (K.U.), STUBBS (F.J.) et HINSHELWOOD (C.N.) - Proc. Roy. Soc., A 203, 486 (1950).
- (⁷²) KERR (J.A.) et TROTMANN-DICKENSON (A.F.) - J. Chem. Soc., 1602 (1960).
- (⁷³) LARSON (J.G.) - Dissertation Abstr., 23, n° 2, 460 (1962).
- (⁷⁴) SANDLER (S.) et CHUNG (Y.H.) - Ind. Eng. Chem., 53, 391 (1961).
- (⁷⁵) PAUL (R.E.) et MAREK (L.F.) - Ind. Eng. Chem., 454 (1934).
- (⁷⁶) FREY (F.E.) et HEPP (H.J.) - Ind. Eng. Chem., 25, 441 (1933).
- (⁷⁷) TOROK (J.) et SANDLER (S.) - Can. J. Chem., 47, 2707 (1969).
Can. J. Chem., 47, 3863 (1969).
- (⁷⁸) ENGEL (J.), COMBE (A.), LETORT (M.) et NICLAUSE (M.) - C.R. Acad. Sc., Paris, 244, 453 (1957).

- (⁷⁹) NICLAUSE (M.), MARTIN (R.), BARONNET (F.) et SCACCHI (G.) - Rev. Inst. Fr. Pétrole, 21, 1724 (1966).
- (⁸⁰) SCACCHI (G.), DZIERZYNSKI (M.), MARTIN (R.) et NICLAUSE (M.) - Intern. J. Chem. Kinetics, 2, 115 (1970).
- (⁸¹) BARONNET (F.) - Thèse de Doctorat, Nancy (1970).
 BARONNET (F.), DZIERZYNSKI (M.), MARTIN (R.) et NICLAUSE (M.) - C.R. Acad. Sc., Paris, 267 C, 355 et 937 (1968).
 BARONNET (F.), MARTIN (R.) et NICLAUSE (M.) - C.R. Acad. Sc., Paris, 268 C, 1744 (1969).
 BARONNET (F.), DZIERZYNSKI (M.), CÔME (G.M.), MARTIN (R.) et NICLAUSE (M.) - Communication au Symposium International "Gas kinetics", Szeged (Hongrie), 8-11 juillet 1969.
- (⁸²) PURNELL (J.H.) et QUINN (C.P.) - Nature, London, 189, 656 (1961).
- (⁸³) LAIDLER (K.J.) et WOJCIECHOWSKI (B.W.) - Proc. Roy. Soc., A 259, 257 (1960).
- (⁸⁴) KALLEND (A.S.), PURNELL (J.H.) et SHURLOCK (B.C.) - Proc. Roy. Soc., A 300, 120 (1967).
- (⁸⁵) INGOLD (K.U.) et STUBBS (F.J.) - J. Chem. Soc., 1749 (1951).
- (⁸⁶) HALSTEAD (M.P.) et QUINN (C.P.) - Trans. Farad. Soc., 64, 103 (1968).
- (⁸⁷) SCACCHI (G.), BARONNET (F.), MARTIN (R.) et NICLAUSE (M.) - J. de Chimie Phys., 65, 1671 (1968).

-:-:-:-:-

FIGURES

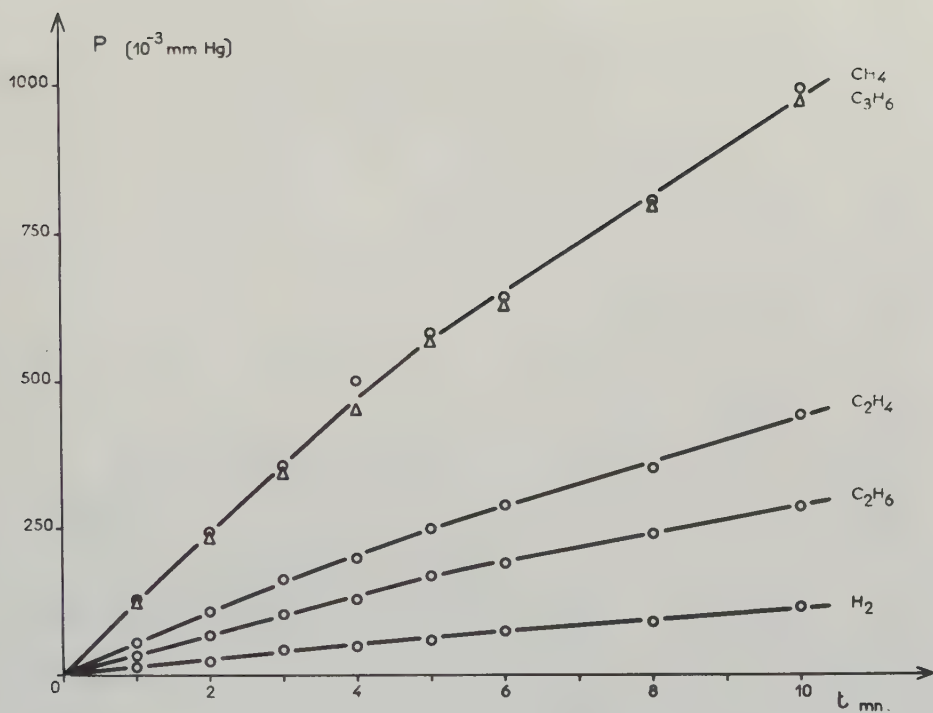


Figure 1

Pyrolyse du butane pur

Formation des produits primaires principaux
(analyses chromatographiques)

$T = 494^{\circ}\text{C}$ $P_o^{C_4H_{10}} = 50 \text{ mm Hg}$

Réacteur en PYREX, vide ($s/v \geq 0,8 \text{ cm}^{-1}$), non traité

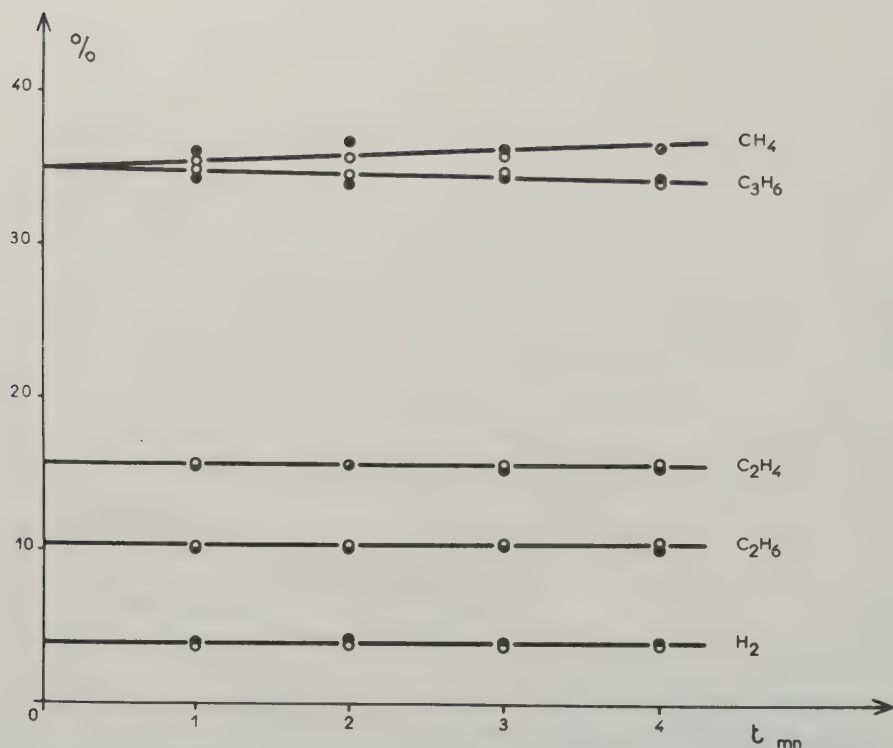


Figure 2

Pyrolyse du butane pur

Composition des produits primaires principaux
(analyses chromatographiques)

$T = 494^{\circ}\text{C}$ $P_o^{C_4H_{10}} = 50 \text{ mm Hg}$

○ Réacteur en PYREX, vide ($s/v \approx 0,8 \text{ cm}^{-1}$), non traité

● Réacteur en PYREX, rempli ($s/v \approx 10,5 \text{ cm}^{-1}$), traité à PbO

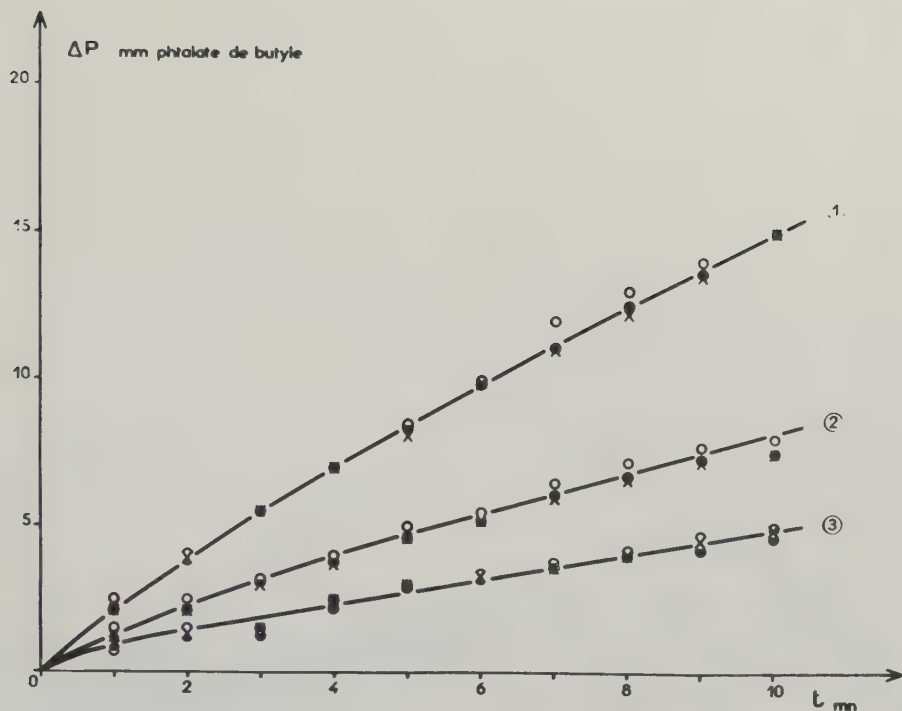


Figure 3

Pyrolyse du butane pur

Recherche d'effets de paroi (étude manométrique)

$$(1) \quad P_{O}^{C_4H_{10}} = 50 \text{ mm Hg}$$

$$T = 494^{\circ}C \quad (2) \quad P_{O}^{C_4H_{10}} = 30 \text{ mm Hg}$$

$$(3) \quad P_{O}^{C_4H_{10}} = 20 \text{ mm Hg}$$

o Réacteur en PYREX, vide ($s/v \simeq 0,8 \text{ cm}^{-1}$), non traité

● Réacteur en PYREX, garni ($s/v \simeq 10,3 \text{ cm}^{-1}$), non traité

x Réacteur en PYREX, garni ($s/v \simeq 10,5 \text{ cm}^{-1}$), traité à PbO

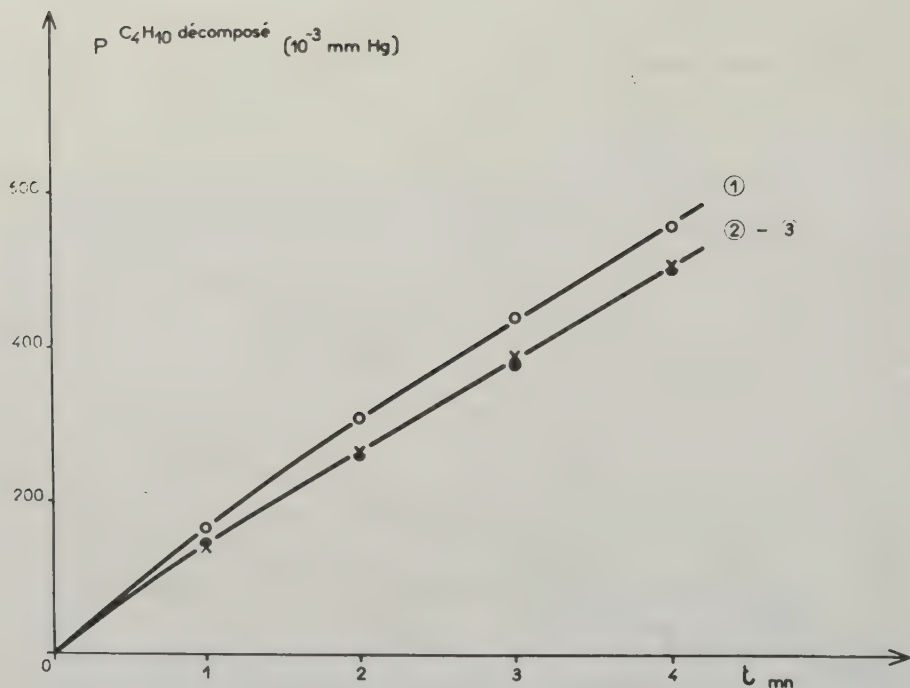


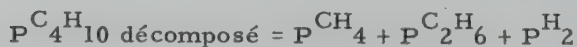
Figure 4

Pyrolyse du butane pur

Recherche d'effets de paroi (analyses chromatographiques)

$$T = 494^{\circ}\text{C} \quad P_{\text{a}}^{\text{C}_4\text{H}_{10}} = 50 \text{ mm Hg}$$

Pression de butane décomposé en fonction du temps



- (1) o Réacteur en PYREX, vide ($s/v \simeq 0,8 \text{ cm}^{-1}$), non traité
- (2) • Réacteur en PYREX, garni ($s/v \simeq 5 \text{ cm}^{-1}$), traité à PbO
- (3) x Réacteur en PYREX, garni ($s/v \simeq 10,5 \text{ cm}^{-1}$), traité à PbO

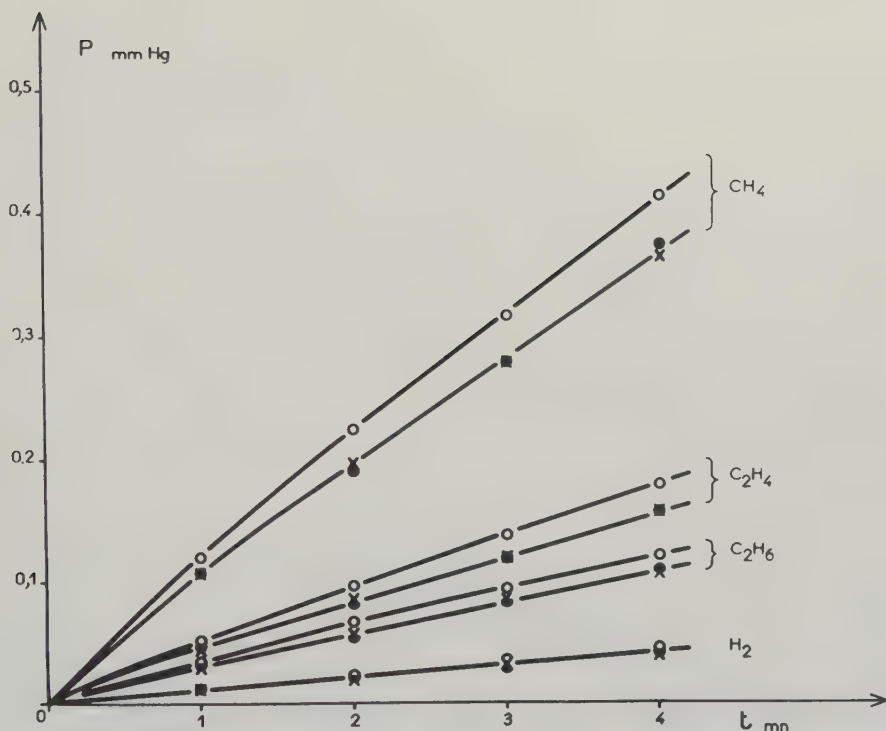


Figure 5

Pyrolyse du butane pur

Recherche d'effets de paroi (analyses chromatographiques)

Formation des produits de pyrolyse en fonction du temps

$$T = 494^{\circ}\text{C} \quad P_{\text{O}} \text{C}_4\text{H}_{10} = 50 \text{ mm Hg}$$

- Réacteur en PYREX, vide ($s/v \simeq 0,8 \text{ cm}^{-1}$), non traité
- Réacteur en PYREX, garni ($s/v \simeq 5 \text{ cm}^{-1}$), traité à PbO
- x Réacteur en PYREX, garni ($s/v \simeq 10,5 \text{ cm}^{-1}$), traité à PbO

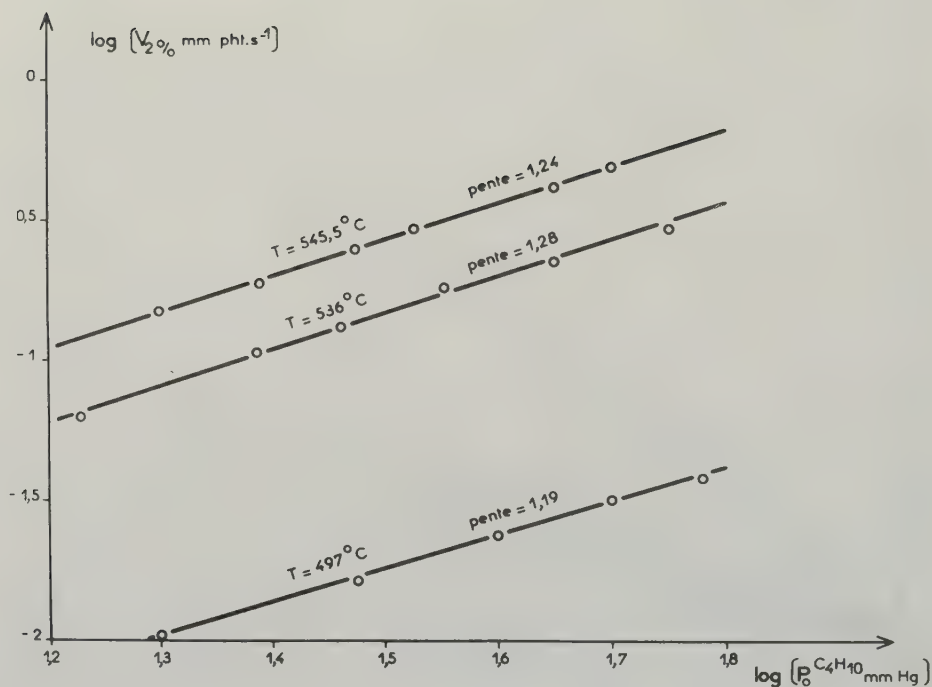


Figure 6

Pyrolyse du butane pur

Recherche de l'ordre global (étude manométrique)

$\log V_2\%$ en fonction de $\log P_0 \text{ C}_4\text{H}_{10}$

$497^\circ\text{C} \leq T \leq 545,5^\circ\text{C}$ $20 \text{ mm Hg} \leq P_0 \text{ C}_4\text{H}_{10} \leq 60 \text{ mm Hg}$

Réacteur en PYREX, vide ($s/v \simeq 0,8 \text{ cm}^{-1}$), non traité

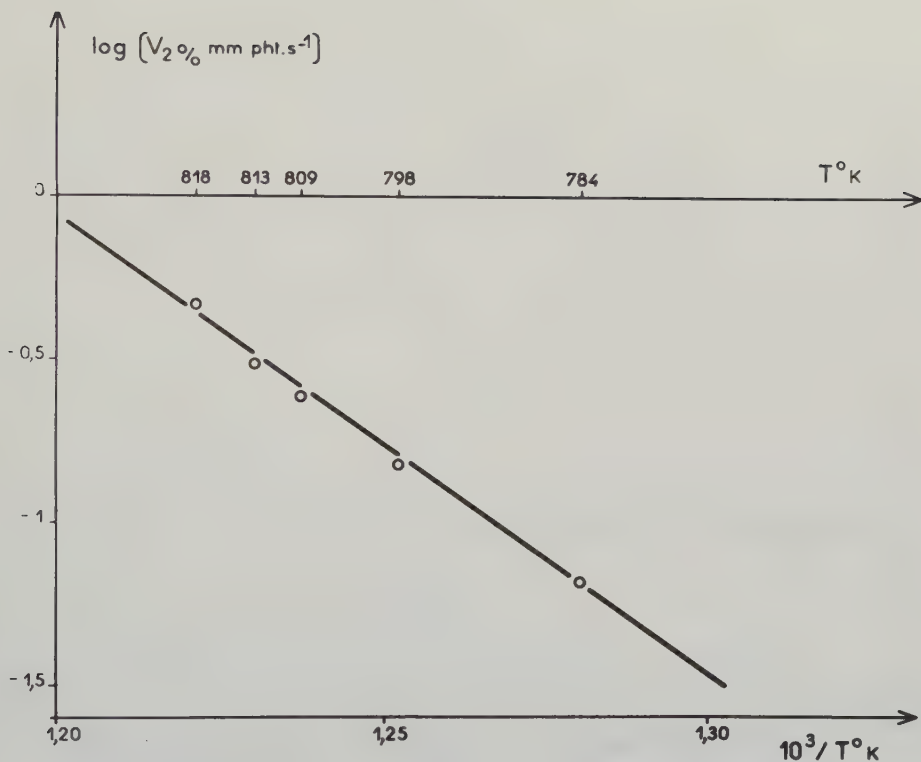


Figure 7

Pyrolyse du butane pur

Recherche de l'énergie d'activation globale (étude manométrique)

$\log V_{2\%}$ en fonction de $10^3/T^\circ\text{K}$

$497^\circ\text{C} \leq T \leq 545^\circ\text{C}$

$P_o \text{ C}_4\text{H}_{10} = 50 \text{ mm Hg}$

Réacteur en PYREX, vide ($s/v \simeq 0,8 \text{ cm}^{-1}$), non traité

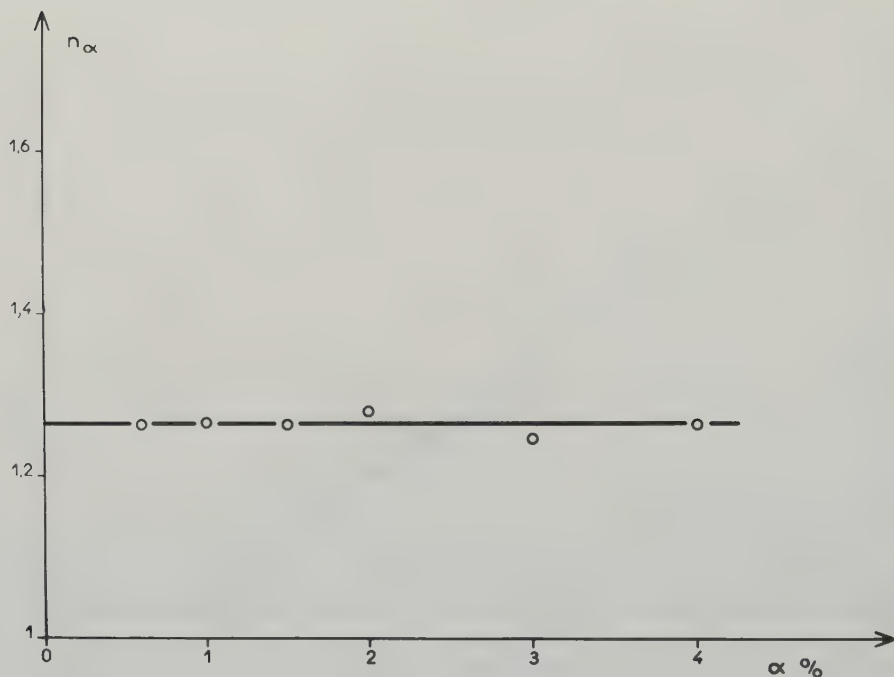


Figure 8

Pyrolyse du butane pur

Recherche de l'ordre initial global par la méthode d'extrapolation

n_α en fonction de α

$T = 536^\circ\text{C}$

$20 \text{ mm Hg} \leq P_o \leq 60 \text{ mm Hg}$

Réacteur en PYREX, vide ($s/v \approx 0,8 \text{ cm}^{-1}$), non traité

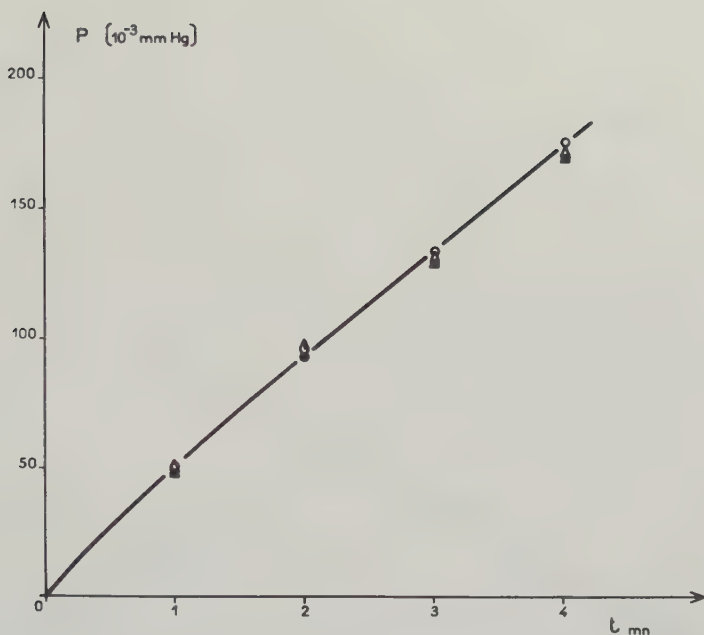


Figure 9

Pyrolyse du butane en présence d'un gaz inerte (CO_2)

Formation du méthane et du propylène en fonction du temps

$$T = 494^\circ\text{C} \quad P_{\text{o}}^{\text{C}_4\text{H}_{10}} = 25 \text{ mm Hg}$$

- dans la pyrolyse de C_4H_{10} pur

$$\circ \quad P^{\text{CH}_4}$$

$$\Delta \quad P^{\text{C}_3\text{H}_6}$$

- dans la pyrolyse du mélange $\text{C}_4\text{H}_{10} + \text{CO}_2$; $x = \frac{(\text{CO}_2)_{\text{o}}}{(\text{C}_4\text{H}_{10})_{\text{o}}} = 1$

$$\bullet \quad P^{\text{CH}_4}$$

$$\blacktriangle \quad P^{\text{C}_3\text{H}_6}$$

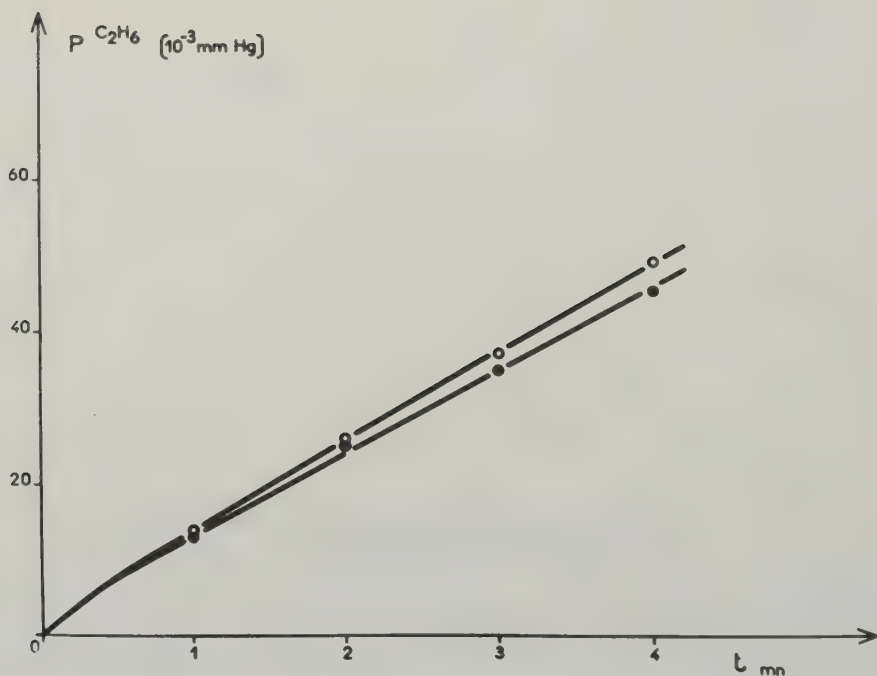


Figure 10

Pyrolyse du butane en présence d'un gaz inerte (CO₂)

Formation de l'éthane en fonction du temps

T = 494°C P_o C₄H₁₀ = 25 mm Hg

- dans la pyrolyse de C₄H₁₀ pur

○ P_{C₂H₆}

- dans la pyrolyse du mélange C₄H₁₀ + CO₂ ; x = $\frac{(CO_2)_o}{(C_4H_{10})_o} = 1$

● P_{C₂H₆}

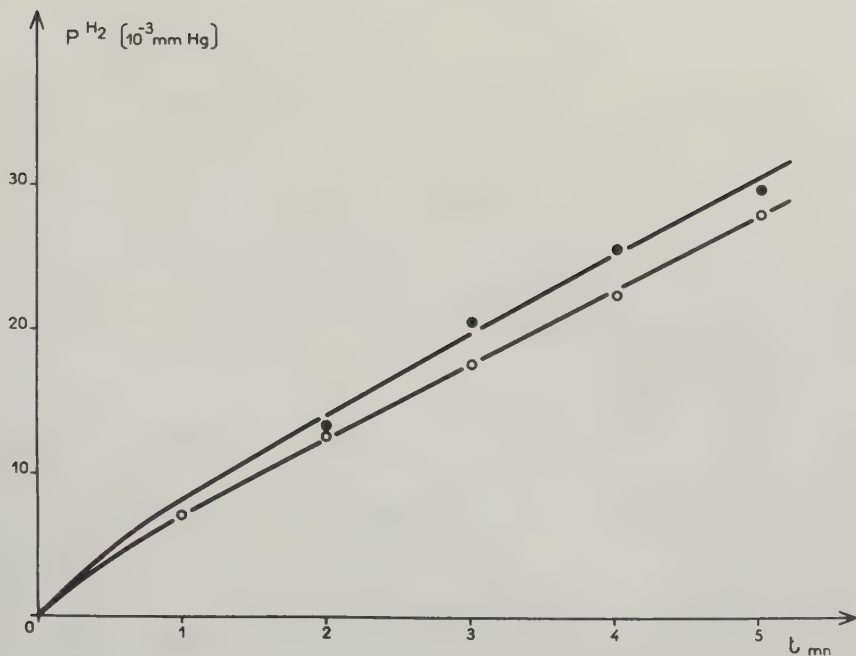


Figure 11

Pyrolyse du butane en présence d'un gaz inerte (CO_2)

Formation de l'hydrogène en fonction du temps

$$T = 494^\circ C \quad P_o^{C_4H_{10}} = 25 \text{ mm Hg}$$

- dans la pyrolyse de C_4H_{10} pur

$$o \quad P^{H_2}$$

- dans la pyrolyse du mélange $C_4H_{10} + CO_2$; $x = \frac{(CO_2)_o}{(C_4H_{10})_o} = 1$

$$\bullet \quad P^{H_2}$$

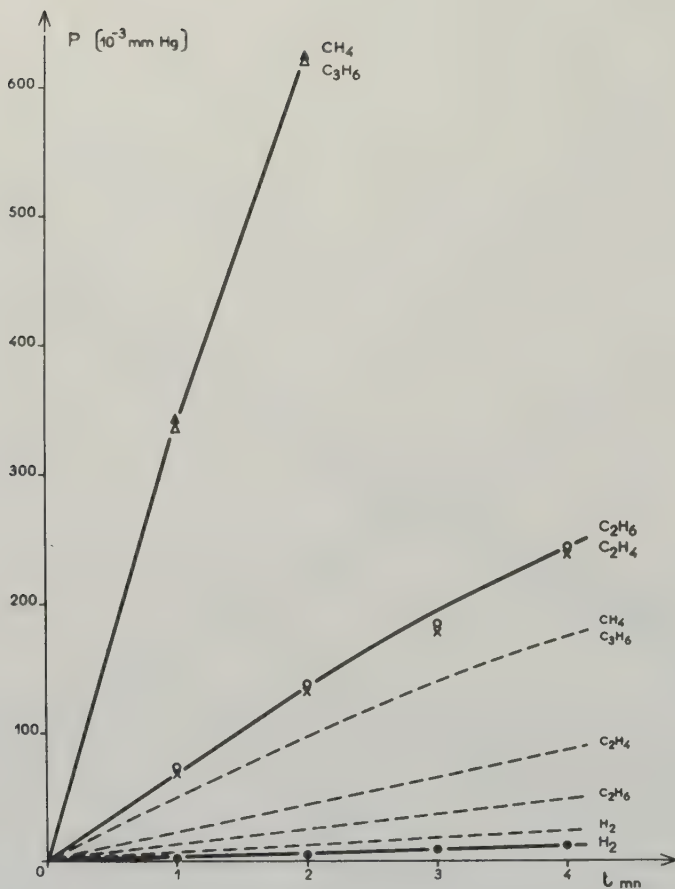


Figure 12

Pyrolyse du butane en présence d'hydrogène sulfuré

Formation des produits primaires principaux de pyrolyse
du butane en fonction du temps

$T = 494^\circ\text{C}$ $P_o^{\text{C}_4\text{H}_{10}} = 25 \text{ mm Hg}$

----- pyrolyse de C_4H_{10} pur

pyrolyse du mélange $\text{C}_4\text{H}_{10} + \text{H}_2\text{S}$; $x = \frac{(\text{H}_2\text{S})_o}{(\text{C}_4\text{H}_{10})_o} = 0,2$

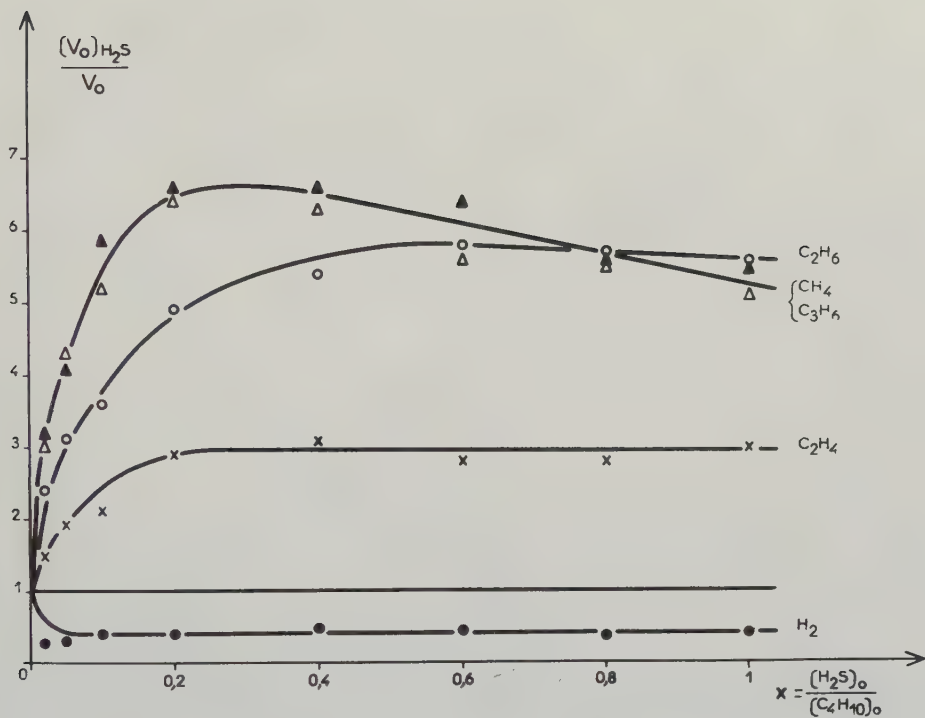


Figure 13

Pyrolyse du butane en présence d'hydrogène sulfuré

Variations du rapport $\frac{(V_o)_{H_2S}}{V_o}$ des vitesses initiales de formation

des produits primaires principaux de pyrolyse du butane

$$\text{avec } x = \frac{(H_2S)_o}{(C_4H_{10})_o}$$

$$T = 494^\circ C$$

$$P_o^{C_4H_{10}} = 25 \text{ mm Hg}$$

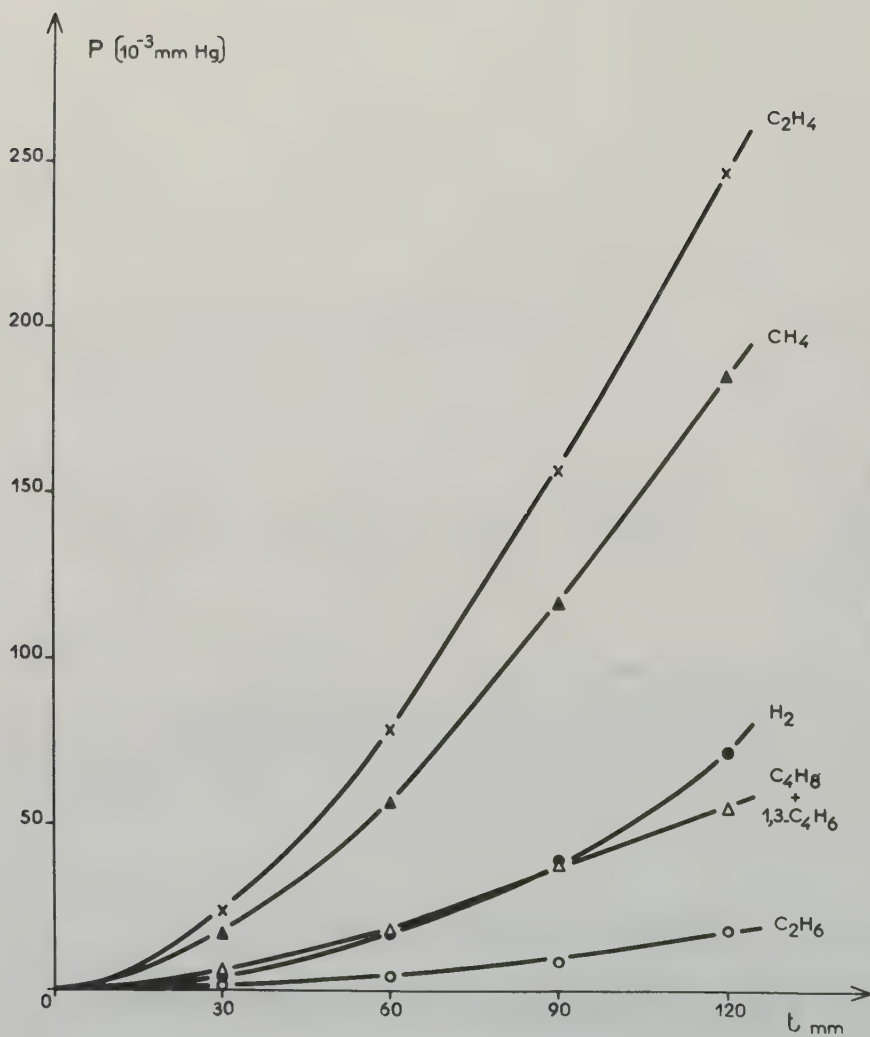


Figure 14

Pyrolyse du propylène pur

Formation des produits principaux en fonction du temps

$T = 494^{\circ}\text{C}$

$P_0^{\text{C}_3\text{H}_6} = 25 \text{ mm Hg}$

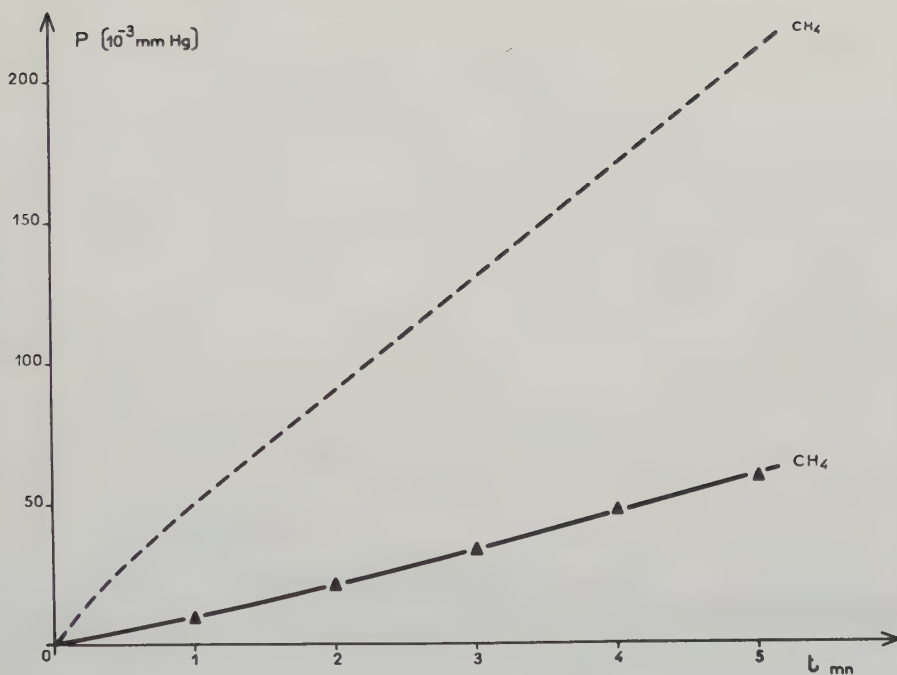


Figure 15

Pyrolyse du butane en présence de propylène

Formation du méthane en fonction du temps

$T = 494^\circ\text{C}$ $P_o \text{ C}_4\text{H}_{10} = 25 \text{ mm Hg}$

----- pyrolyse de C_4H_{10} pur

pyrolyse du mélange $\text{C}_4\text{H}_{10} + \text{C}_3\text{H}_6$; $x = \frac{(\text{C}_3\text{H}_6)_o}{(\text{C}_4\text{H}_{10})_o} = 0,1$

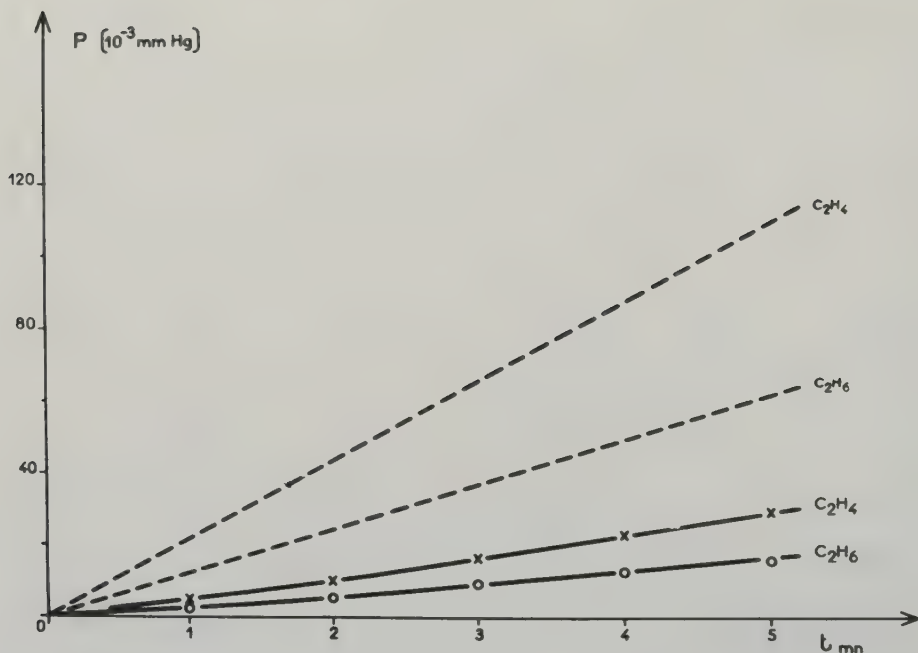


Figure 16

Pyrolyse du butane en présence de propylène

Formation de l'éthane et de l'éthylène en fonction du temps

$$T = 494^{\circ}\text{C} \quad P_{\text{o}}^{\text{C}_4\text{H}_{10}} = 25 \text{ mm Hg}$$

----- pyrolyse de C_4H_{10} pur

$$\text{pyrolyse du mélange } \text{C}_4\text{H}_{10} + \text{C}_3\text{H}_6 ; x = \frac{(\text{C}_3\text{H}_6)_0}{(\text{C}_4\text{H}_{10})_0} = 0,1$$

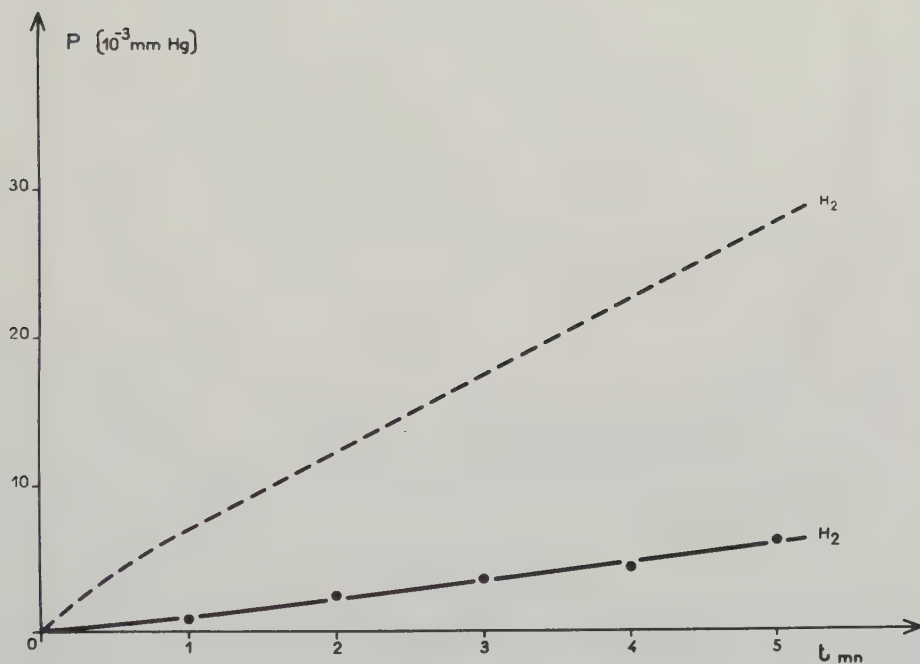


Figure 17

Pyrolyse du butane en présence de propylène

Formation de l'hydrogène en fonction du temps

$$T = 494^{\circ}\text{C} \quad P_o^{C_4H_{10}} = 25 \text{ mm Hg}$$

----- pyrolyse de C_4H_{10} pur

$$\text{pyrolyse du mélange } C_4H_{10} + C_3H_6 ; x = \frac{(C_3H_6)_o}{(C_4H_{10})_o} = 0,1$$

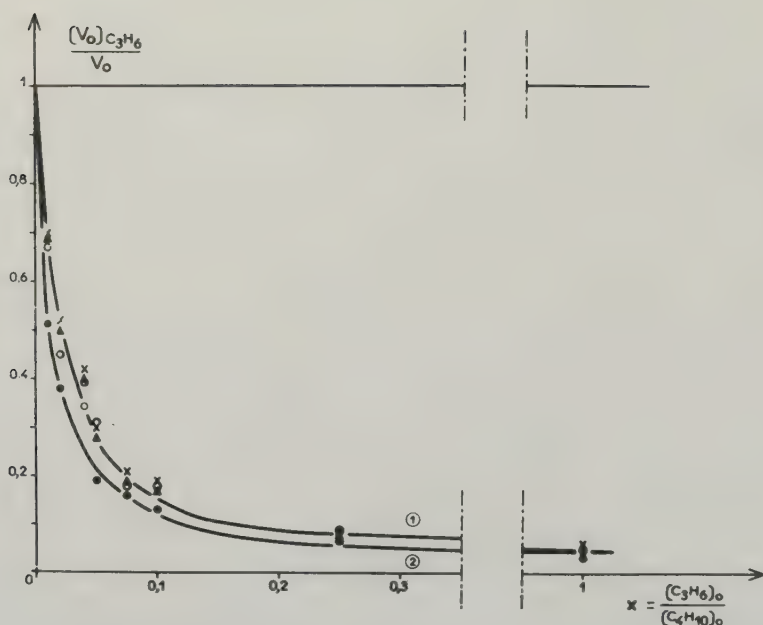


Figure 18

Pyrolyse du butane en présence de propylène

Variations du rapport $\frac{(V_o)C_3H_6}{V_o}$ des vitesses initiales de formation de produits primaires principaux de pyrolyse du butane

$$\text{avec } x = \frac{(C_3H_6)_o}{(C_4H_{10})_o}$$

$$T = 494^\circ C$$

$$P_o C_4H_{10} = 25 \text{ mm Hg}$$

$$(1) \left\{ \begin{array}{l} \blacktriangle \quad CH_4 \\ \times \quad C_2H_4 \\ \circ \quad C_2H_6 \end{array} \right.$$

$$(2) \quad \bullet \quad H_2$$

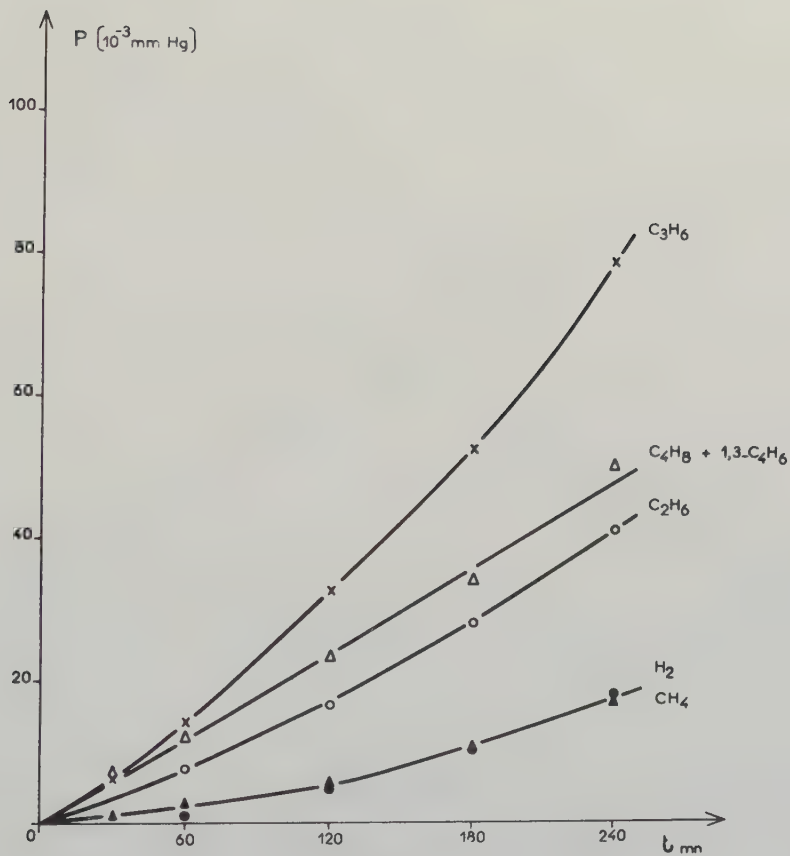


Figure 19

Pyrolyse de l'éthylène pur

Formation des produits principaux en fonction du temps

$T = 494^{\circ}\text{C}$

$P_{\text{O}}^{\text{C}_2\text{H}_4} = 25 \text{ mm Hg}$

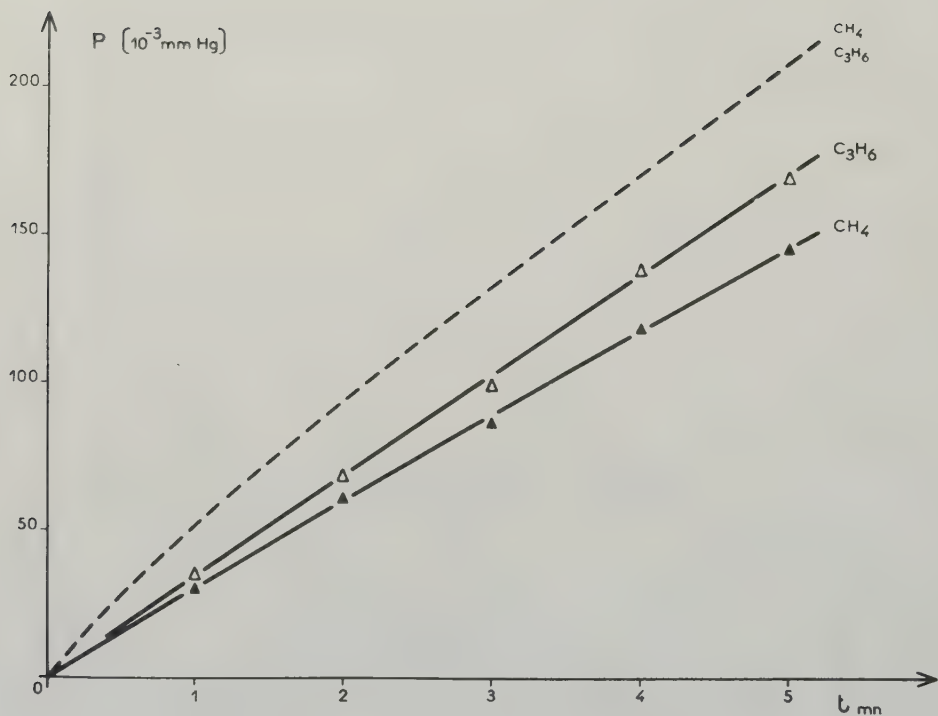


Figure 20

Pyrolyse du butane en présence d'éthylène

Formation du méthane et du propylène en fonction du temps

$T = 494^{\circ}\text{C}$ $P_o \text{ C}_4\text{H}_{10} = 25 \text{ mm Hg}$

----- pyrolyse de C_4H_{10} pur

pyrolyse du mélange $\text{C}_4\text{H}_{10} + \text{C}_2\text{H}_4$; $x = \frac{(\text{C}_2\text{H}_4)_o}{(\text{C}_4\text{H}_{10})_o} = 1$

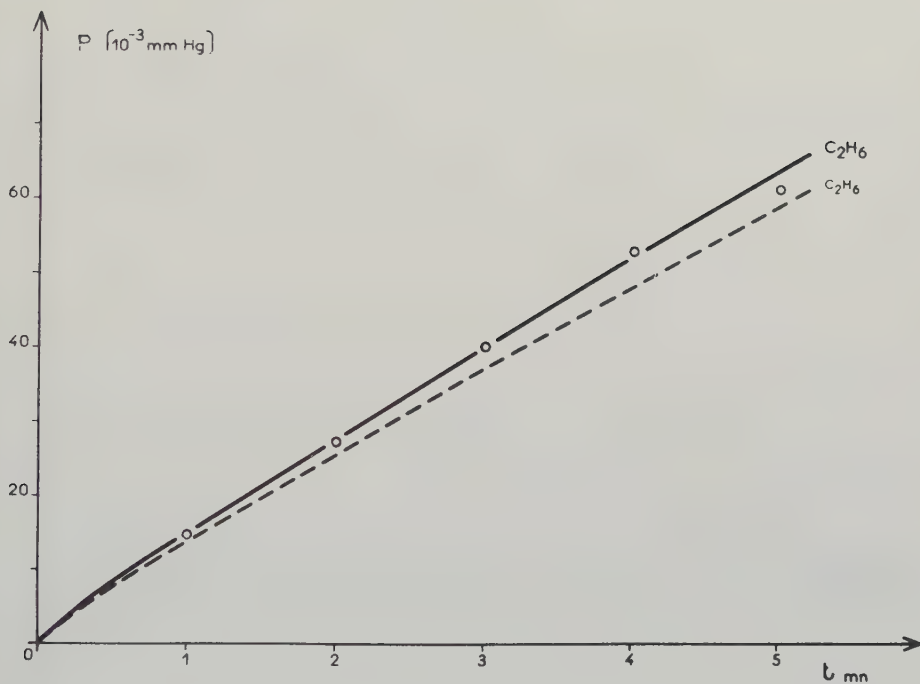


Figure 21

Pyrolyse du butane en présence d'éthylène

Formation de l'éthane en fonction du temps

$T = 494^{\circ}\text{C}$ $P_o^{C_4H_{10}} = 25 \text{ mm Hg}$

----- pyrolyse de C_4H_{10} pur

—— pyrolyse du mélange $C_4H_{10} + C_2H_4$; $x = \frac{(C_2H_4)_o}{(C_4H_{10})_o} = 1$

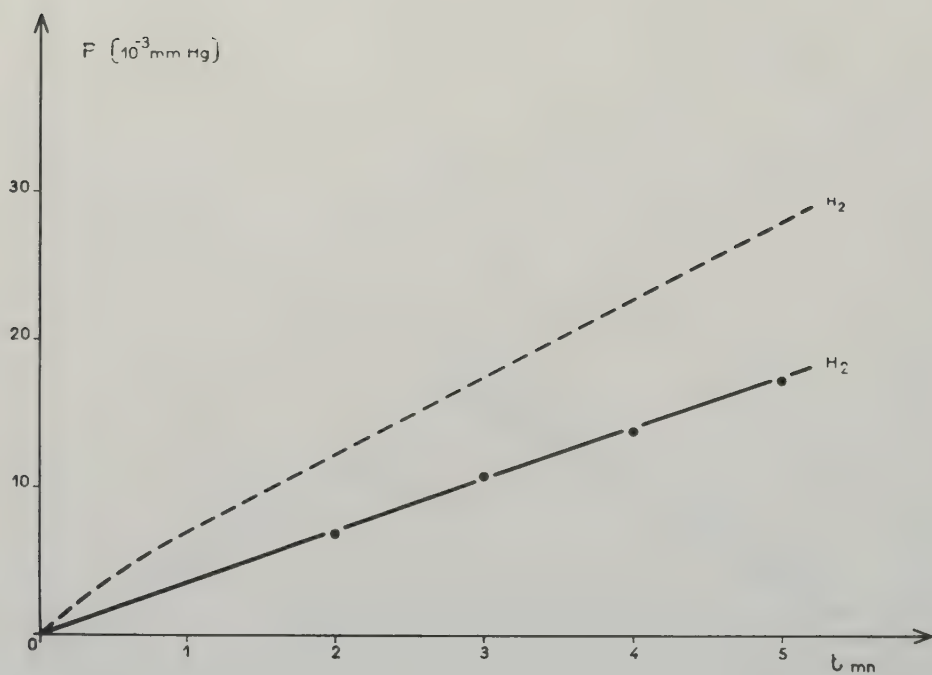


Figure 22

Pyrolyse du butane en présence d'éthylène

Formation de l'hydrogène en fonction du temps

$T = 494^{\circ}\text{C}$ $P_{\text{O}}^{\text{C}_4\text{H}_{10}} = 25 \text{ mm Hg}$

----- pyrolyse de C_4H_{10} pur

pyrolyse du mélange $\text{C}_4\text{H}_{10} + \text{C}_2\text{H}_4$; $x = \frac{(\text{C}_2\text{H}_4)_{\text{O}}}{(\text{C}_4\text{H}_{10})_{\text{O}}} = 1$

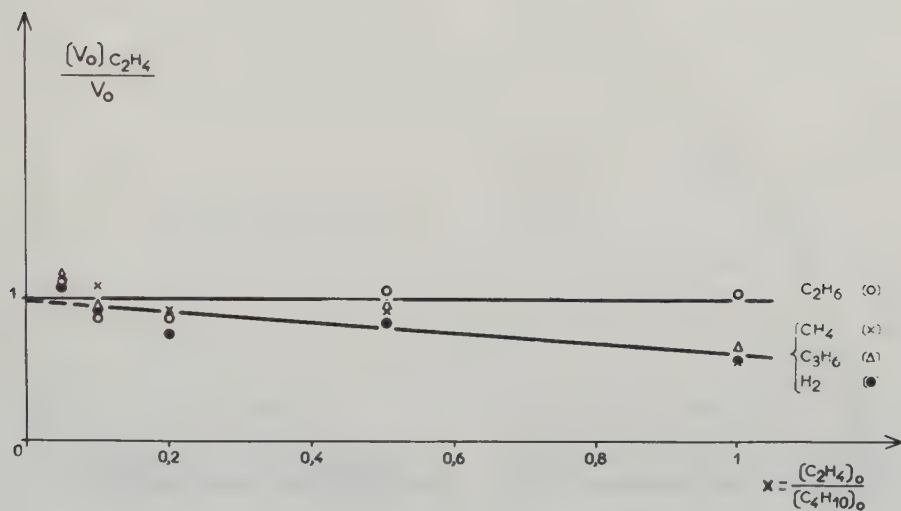


Figure 23

Pyrolyse du butane en présence d'éthylène

Variations du rapport $\frac{(V_o)_{C_2H_4}}{V_o}$ des vitesses initiales de formation

de produits primaires principaux de pyrolyse du butane

$$\text{avec } x = \frac{(C_2H_4)_o}{(C_4H_{10})_o}$$

$$T = 494^\circ C$$

$$P_o^{C_4H_{10}} = 25 \text{ mm Hg}$$

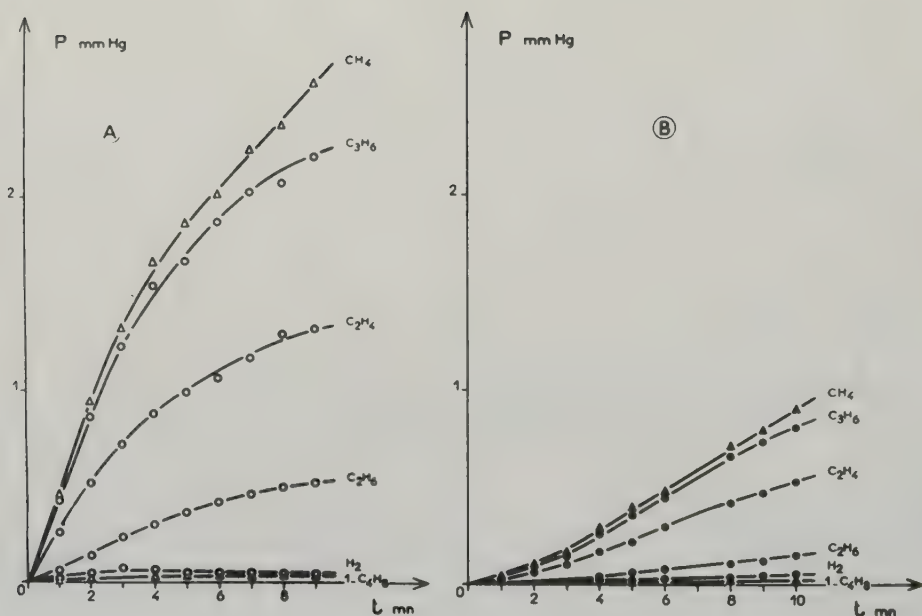


Figure 24

Pyrolyse du butane en présence d'oxygène

Formation des produits principaux

$$T = 494^{\circ}\text{C} \quad P_{\text{O}}^{\text{C}_4\text{H}_{10}} = 50 \text{ mm Hg}$$

$$x = \frac{(\text{O}_2)_0}{(\text{C}_4\text{H}_{10})_0} = 9 \cdot 10^{-3}$$

(A) Réacteur en PYREX, vide ($s/v \simeq 0,8 \text{ cm}^{-1}$), traité à PbO

(B) Réacteur en PYREX, garni ($s/v \simeq 5 \text{ cm}^{-1}$), traité à PbO

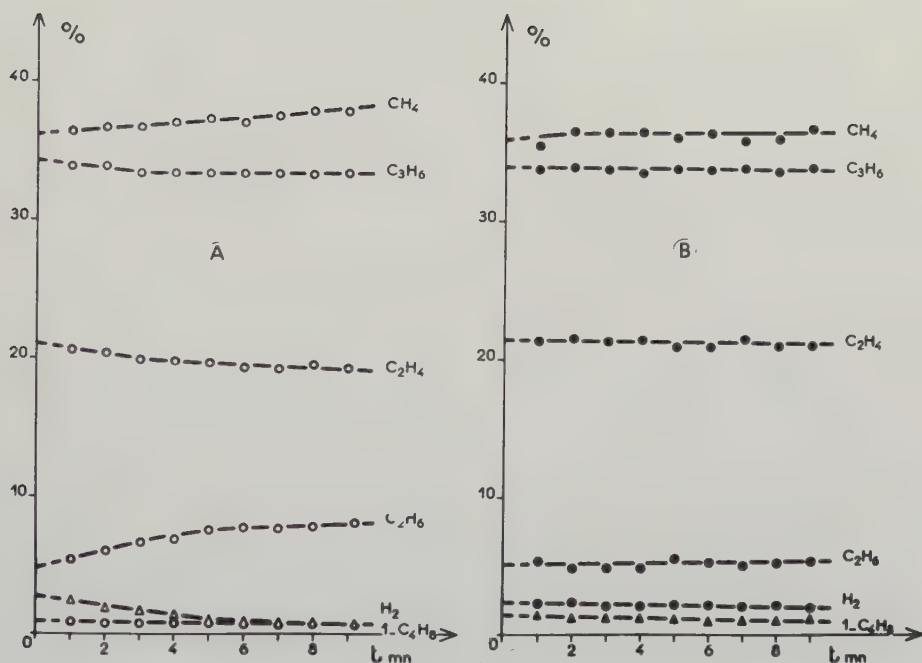


Figure 25

Pyrolyse du butane en présence d'oxygène

Composition des produits principaux

$T = 494^\circ\text{C}$ $P_{\text{O}}^{\text{C}_4\text{H}_{10}} = 50 \text{ mm Hg}$

$$x = \frac{(\text{O}_2)_0}{(\text{C}_4\text{H}_{10})_0} = 9 \cdot 10^{-3}$$

(A) Réacteur en PYREX, vide ($s/v \simeq 0,8 \text{ cm}^{-1}$), traité à PbO

(B) Réacteur en PYREX, garni ($s/v \simeq 5 \text{ cm}^{-1}$), traité à PbO

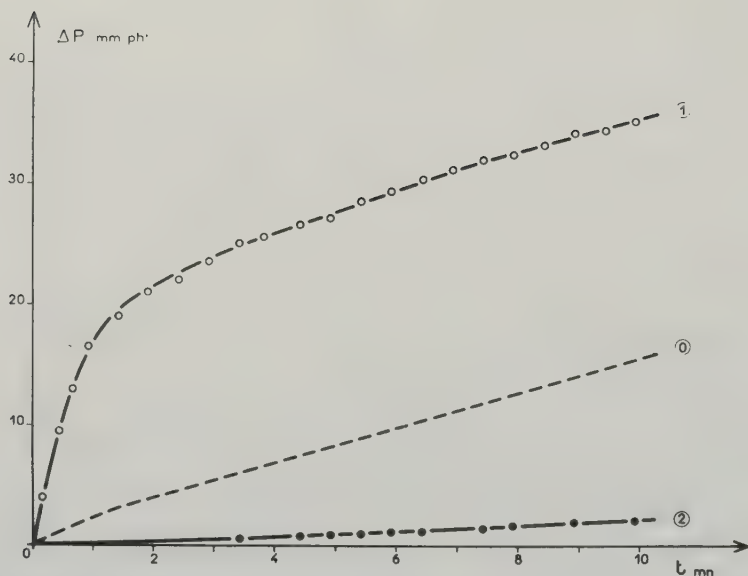


Figure 26

Pyrolyse du butane en présence d'oxygène

Influence des parois (étude manométrique)

$$T = 494^{\circ}\text{C} \quad P_{\text{O}}^{\text{C}_4\text{H}_{10}} = 50 \text{ mm Hg}$$

$$x = \frac{(\text{O}_2)_0}{(\text{C}_4\text{H}_{10})_0} = 0,7 \cdot 10^{-3}$$

- (0) sans oxygène, quel que soit le réacteur
- (1) avec oxygène, réacteur en PYREX, vide ($s/v \simeq 0,8 \text{ cm}^{-1}$), non traité
- (2) avec oxygène, réacteur en PYREX, garni ($s/v \simeq 10,5 \text{ cm}^{-1}$), traité à PbO

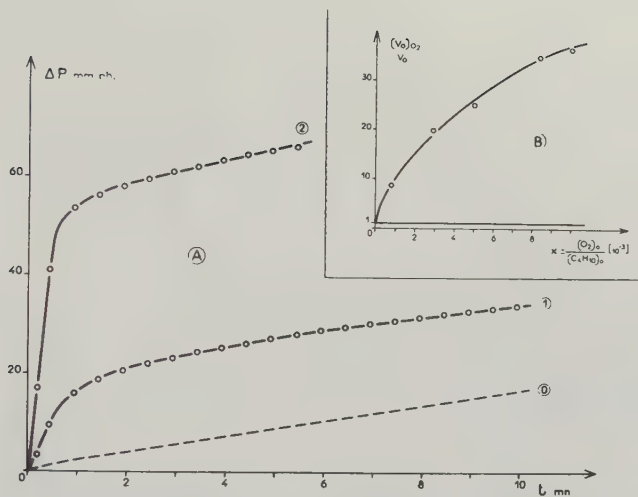


Figure 27

Pyrolyse du butane en présence d'oxygène

Influence de la pression d'oxygène (étude manométrique)

$T = 494^\circ C$ $P_{O_2} C_4H_{10} = 50 \text{ mm Hg}$

Réacteur en PYREX, vide ($s/v \simeq 0,8 \text{ cm}^{-1}$), non traité

(A) Courbes cinétiques

(0) sans oxygène

(1) $x = 0,8 \cdot 10^{-3}$

(2) $x = 10^{-2}$

(B) $\frac{(v_o)_{O_2}}{v_o}$ en fonction de $x = \frac{(O_2)_0}{(C_4H_{10})_0}$

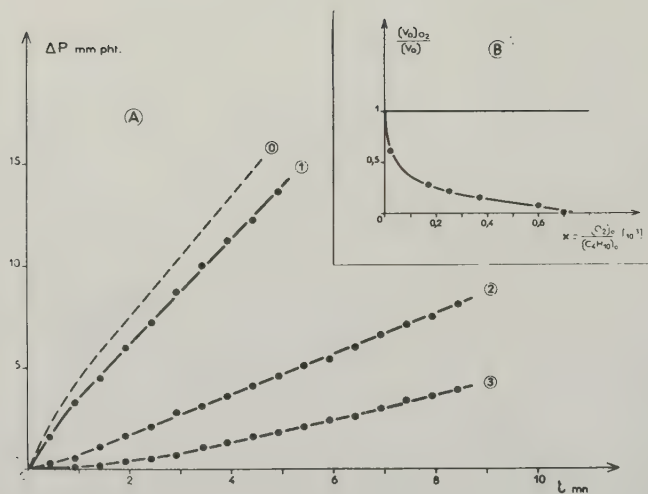


Figure 28

Pyrolyse du butane en présence d'oxygène

Influence de la pression d'oxygène (étude manométrique)

$$T = 494^{\circ}\text{C} \quad P_{\text{O}}^{\text{C}_4\text{H}_{10}} = 80 \text{ mm Hg}$$

Réacteur en PYREX, garni ($s/v \approx 10,5 \text{ cm}^{-1}$), traité à PbO

(A) Courbes cinétiques

- (0) sans oxygène
- (1) $x = 0,02 \cdot 10^{-3}$
- (2) $x = 0,6 \cdot 10^{-3}$
- (3) $x = 0,7 \cdot 10^{-3}$

$$(B) \frac{(v_o)_{\text{O}_2}}{(v_o)} \text{ en fonction de } x = \frac{(O_2)_o}{(C_4H_{10})_o}$$

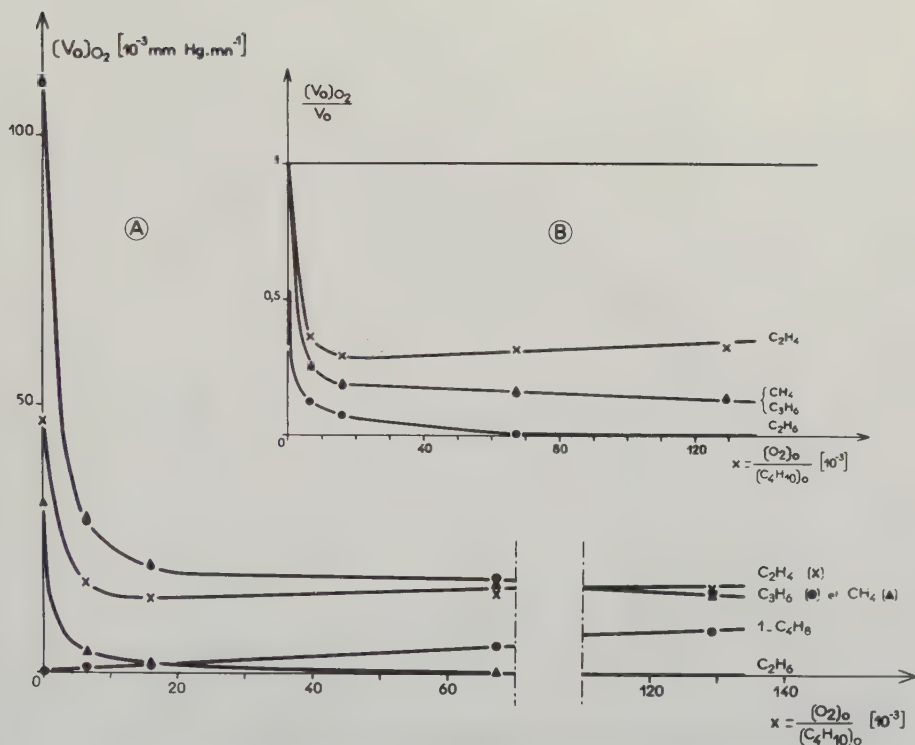


Figure 29

Pyrolyse du butane en présence d'oxygène

$$T = 494^\circ C \quad P_o C_4H_{10} = 50 \text{ mm Hg}$$

Réacteur en PYREX, garni ($s/v \approx 5 \text{ cm}^{-1}$), traité à PbO

(A) Vitesses initiales de formation des produits principaux

$$\text{en fonction de } x = \frac{(O_2)_o}{(C_4H_{10})_o}$$

(B) Variations du rapport $\frac{(V_o)_{O_2}}{V_o}$ en fonction de $x = \frac{(O_2)_o}{(C_4H_{10})_o}$

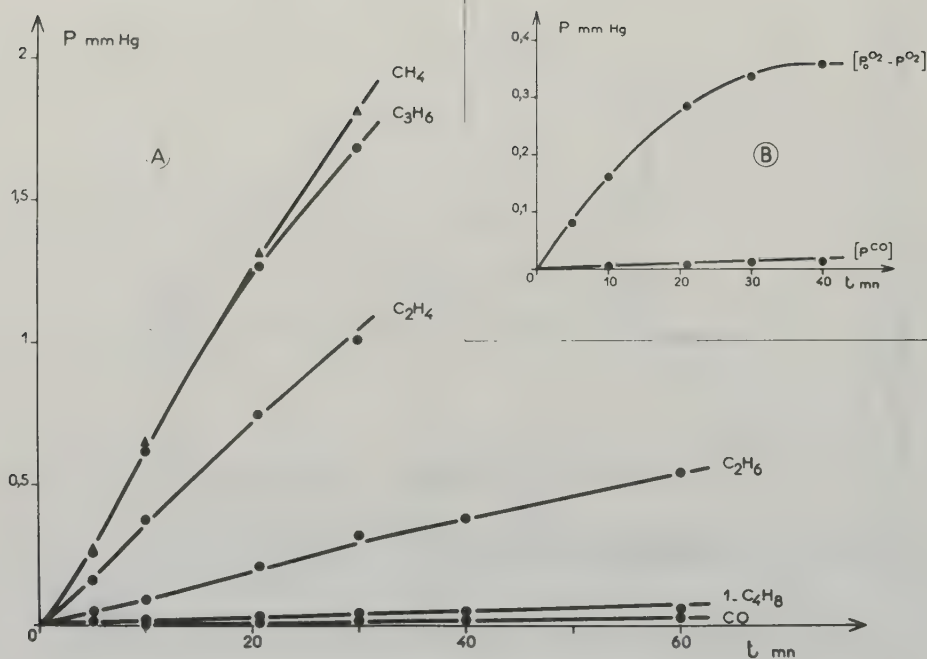


Figure 30

Pyrolyse du butane en présence d'oxygène

$$T = 494^{\circ}\text{C} \quad P_{\text{O}_2} \text{ C}_4\text{H}_{10} = 50 \text{ mm Hg}$$

$$x = \frac{(\text{O}_2)_0}{(\text{C}_4\text{H}_{10})_0} = 10^{-2}$$

Réacteur en PYREX, garni ($s/v \approx 5 \text{ cm}^{-1}$), traité à PbO

(A) Formation des produits principaux et de CO en fonction du temps

(B) Formation de CO et oxygène consommé en fonction du temps

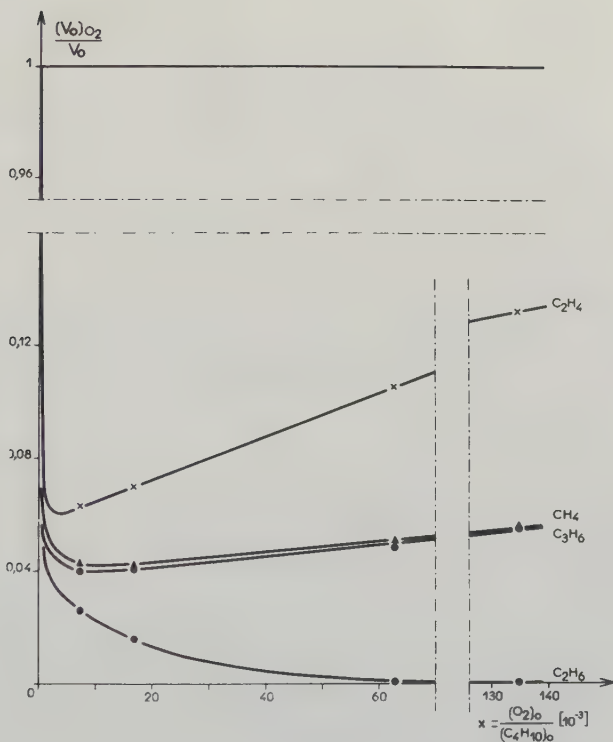


Figure 31

Pyrolyse du butane en présence d'oxygène

Inhibition par l'oxygène : variations de $\frac{(V_o)_{O_2}}{V_o}$ en fonction

$$\text{de } x = \frac{(O_2)_o}{(C_4H_{10})_o}$$

$$T = 494^\circ C \quad P_o^{C_4H_{10}} = 50 \text{ mm Hg}$$

Réacteur en PYREX, garni ($s/v \simeq 10,5 \text{ cm}^{-1}$), traité à PbO

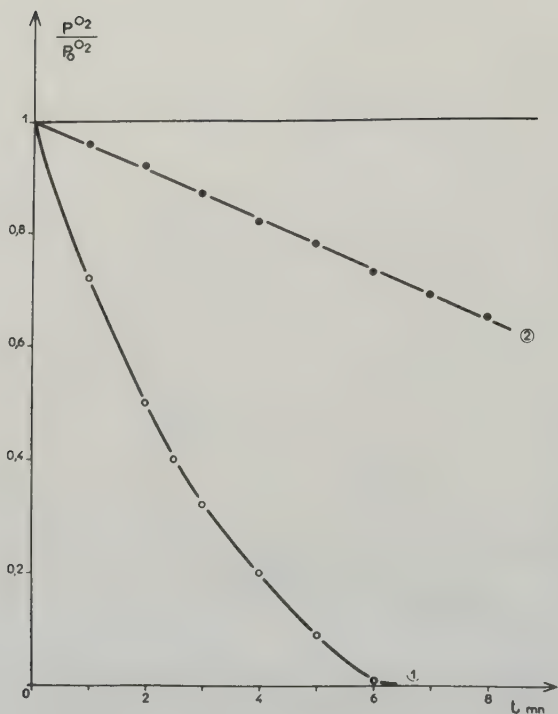


Figure 32

Pyrolyse du butane en présence d'oxygène

Consommation de l'oxygène en fonction du temps

$$T = 494^{\circ}\text{C} \quad P_{O_2}^{C_4H_{10}} = 50 \text{ mm Hg}$$

$$x = \frac{(O_2)_0}{(C_4H_{10})_0} = 0,9 \cdot 10^{-2}$$

(1) Réacteur vide ($s/v \simeq 0,8 \text{ cm}^{-1}$), traité à PbO

(2) Réacteur garni ($s/v \simeq 5 \text{ cm}^{-1}$), traité à PbO

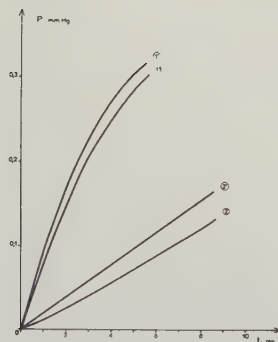


Figure 33

Pyrolyse du butane en présence d'oxygène

Comparaison entre l'oxygène consommé et l'excès
d'éthyléniques formés *

$$T = 494^{\circ}\text{C} \quad P_{\text{O}}^{\text{C}_4\text{H}_{10}} = 50 \text{ mm Hg}$$

$$x = \frac{(\text{O}_2)_o}{(\text{C}_4\text{H}_{10})_o} = 9 \cdot 10^{-3}$$

- (1) Réacteur vide ($s/v \approx 0,8 \text{ cm}^{-1}$), traité à PbO -
Excès d'éthyléniques en fonction du temps
- (1') Réacteur vide ($s/v \approx 0,8 \text{ cm}^{-1}$) traité à PbO -
Oxygène consommé en fonction du temps
- (2) Réacteur garni ($s/v \approx 5 \text{ cm}^{-1}$), traité à PbO -
Excès d'éthyléniques en fonction du temps
- (2') Réacteur garni ($s/v \approx 5 \text{ cm}^{-1}$), traité à PbO -
Oxygène consommé en fonction du temps

* Les courbes tracées ci-contre sont des courbes moyennes obtenues à partir d'un grand nombre de points expérimentaux.

L'excès d'éthyléniques est caractérisé par :

$$\frac{1}{2} \left[P^{\text{C}_2\text{H}_4} - P^{\text{C}_2\text{H}_6} \right] + P^{\text{C}_4\text{H}_8} - P^{\text{H}_2} ; \text{ avec } P^{\text{C}_4\text{H}_8} = 2 P^{1-\text{C}_4\text{H}_8}$$

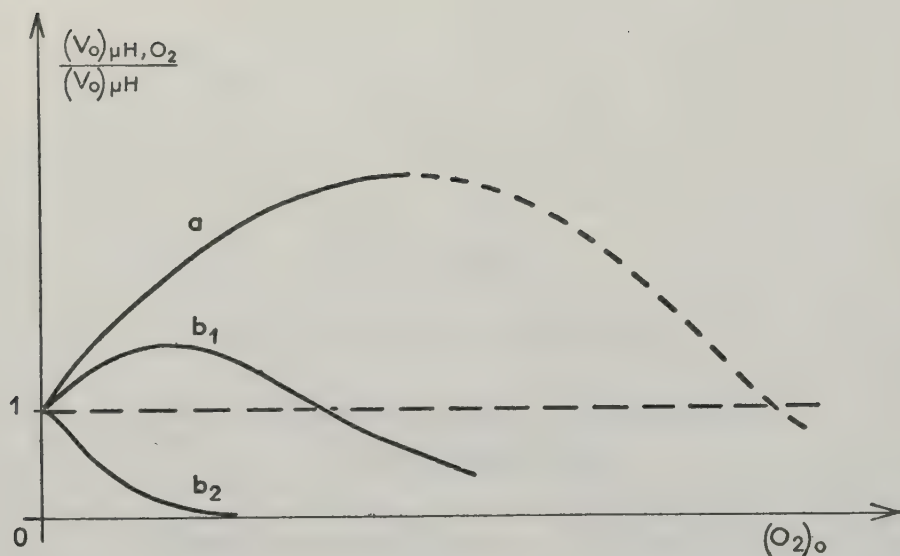


Figure 34

Pyrolyse d'un hydrocarbure saturé μH

Influence cinétique de la concentration initiale d'oxygène

(représentation schématique d'après la théorie)

(a) en l'absence de parois

(b1) en présence de parois "moyennement efficaces" *

(b2) en présence de parois "très efficaces" *

* vis-à-vis des processus hétérogènes de terminaison.

D E U X I E M E T H E S E

Proposition donnée par la Faculté

-:-:-:-

LA RESONANCE PARAMAGNETIQUE ELECTRONIQUE

Applications en phase gazeuse

-:-:-:-

NOM DE L'ETUDIANT : Monsieur LARGE J.François

Nature de la thèse : Docteur ès Sciences Physiques

Vu, Approuvé

et Permis d'imprimer

NANCY, le 22.9.70

Le Doyen,



J. AUBRY

Cet exemplaire est imprimé
à des fins particulières et ne
peut en aucun cas être vendu.

Achévé d'imprimer le 15 Octobre 1970
à l'Atelier de Documentation Universitaire
3, Rue Sellier - Nancy.

Dépôt Légal N° 710 Faculté des Sciences Editeur
4ème trimestre 1970.

